



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL PROCESO DE
MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA EN DERIVADOS
CARBONOSOS: PROPIEDADES, OPTIMIZACIÓN Y
APLICACIONES**

Autora: SUSANA GUZMÁN FERNÁNDEZ

Directores: Dr. FRANCISCO JAVIER VELASCO LÓPEZ
Dra. MARÍA EUGENIA RABANAL JIMÉNEZ

Leganés, 2008

TESIS DOCTORAL

**Estudio de la influencia del proceso de molienda de alta
energía en derivados carbonosos: propiedades,
optimización y aplicaciones.**

Autora: Susana Guzmán Fernández

Directores: Dr. Francisco Javier Velasco López
Dra. María Eugenia Rabanal Jiménez

Tribunal Calificador:

Presidente:

Vocales:

Vocal Secretario:

Calificación:

Leganés, a de de 2008

A mis padres
Gracias por todo

AGRADECIMIENTOS

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid. Quiero mostrar mi agradecimiento al Departamento por poner a mi disposición los medios necesarios para el desarrollo de esta investigación. La Tesis ha sido financiada parcialmente por el Proyecto del Ministerio de Educación y Ciencia “Sustitución del grafito por productos carbonosos procedentes del refinado del petróleo” PTR 1995-0724-OP.

Este trabajo no hubiera sido posible sin la dirección del Dr. Francisco J. Velasco y la Dra. M^a Eugenia Rabanal. Quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su dedicación, paciencia y su valiosa ayuda para sacar adelante este trabajo. Gracias por vuestro cariño, comprensión y apoyo.

La participación de empresas y centros de investigación ha sido fundamental en el desarrollo de este trabajo, Repsol YPF, especialmente a Juan Miguel Mateos por su apoyo técnico y humano, CEIT, en especial a Jon y Eli, Ames, al Instituto de Cerámica y Vidrio, especialmente a Begoña Ferrari y a Cidetec.

A mis compañeros del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid. A los que están y han estado, por todos los buenos momentos que hemos vivido, especialmente a mi Grupo de Investigación que me ha apoyado desde el principio y hasta el final.

A la gente con la que he compartido mi hora de la comida, por los momentos tan simpáticos que hemos pasado y por aguantarme en la última etapa: Cristina, José Joaquín, Luis, Juan Carlos y Carlos.

A mis amigos que han estado a mi lado, en especial Berta.

A las personas de Cubson por haber vivido mi última y tan larga etapa de la tesis y por prestarme siempre su ayuda y acogerme de manera cariñosa y muy especial.

A los que han sabido quererme y siempre han estado a mi lado en los buenos y malos momentos de mi vida, Esther, Rafa, Toñete, José Manuel Mota y José Manuel Jiménez por su constante apoyo y por su auténtica amistad.

Por último, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi familia, a Víctor y a Alberto, a mis tíos y sobre todo a mis padres y a mi hermana por quererme tanto y no dejarme nunca sola en los momentos difíciles para mí. Y... por supuesto, a Nica por aguantarme a diario y por su cariño infinito.

GRACIAS A TODOS

Índice de Contenidos

Resumen	1
----------------------	----------

Abstract	3
-----------------------	----------

Capítulo I

1. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN DE LA TESIS	7
--	----------

Capítulo II

2. MOLIENDA MECÁNICA DE COQUES DE PETRÓLEO	15
---	-----------

2.1. ANTECEDENTES.....	15
-------------------------------	-----------

2.1.1. INTRODUCCIÓN.....	15
--------------------------	----

2.1.2. PROCESO DE MOLIENDA MECÁNICA	17
---	----

2.1.3. COQUES DE PETRÓLEO	21
---------------------------------	----

2.1.3.1. PROCESO DE OBTENCIÓN	23
-------------------------------------	----

2.1.3.2. CARACTERIZACIÓN DEL COQUE DE PETRÓLEO	26
--	----

2.1.3.3. MOLIENDA DE PRODUCTOS CARBONOSOS.....	30
--	----

2.2. PROCESO EXPERIMENTAL	32
--	-----------

2.2.1. MATERIAS PRIMAS	32
------------------------------	----

2.2.2. PROCESO DE MOLIENDA DE COQUES DE PETRÓLEO.....	35
---	----

2.2.3. CARACTERIZACIÓN DE COQUES DE PETRÓLEO MOLIDOS	36
--	----

2.3. RESULTADOS	40
------------------------------	-----------

2.3.1. COQUE DE RECARBURACIÓN C1.5.....	40
---	----

2.3.2. COQUE REGULAR C3.5	54
---------------------------------	----

2.3.3. COQUE COMBUSTIBLE C4.9	67
-------------------------------------	----

2.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	79
--	-----------

2.4.1. COQUE DE RECARBURACIÓN C1.5.....	79
---	----

2.4.2. COQUE REGULAR C3.5	86
---------------------------------	----

2.4.3. COQUE COMBUSTIBLE C4.9	91
-------------------------------------	----

2.4.4. COMPARACIÓN ENTRE COQUES.....	95
--------------------------------------	----

2.5. CONCLUSIONES PARCIALES.....	100
---	------------

2.6. REFERENCIAS	102
-------------------------------	------------

Capítulo III

3. EMPLEO DE COQUES MOLIDOS EN ACEROS SINTERIZADOS	111
3.1. ANTECEDENTES.....	111
3.1.1. INTRODUCCIÓN.....	111
3.1.2. ALTERNATIVAS AL GRAFITO COMO APORTE CARBONOSO EN ACEROS SINTERIZADOS	113
3.1.3. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN PULVIMETALÚRGICOS	117
3.2. PROCESO EXPERIMENTAL	121
3.2.1. MATERIAS PRIMAS.....	121
3.2.2. CONSOLIDACIÓN DE LOS MATERIALES.....	123
3.2.3. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS SINTERIZADOS.....	124
3.3. RESULTADOS	128
3.3.1. ACEROS AL CARBONO.....	128
3.3.2. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN CON BAJO PORCENTAJE EN CARBONO (0,2%)	147
3.3.3. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN CON PORCENTAJE MEDIO EN CARBONO (0,4-0,5%)..	153
3.3.4. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN CON ALTO PORCENTAJE EN CARBONO (0,8-0,9%)	180
3.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	192
3.4.1. ACEROS AL CARBONO.....	192
3.4.2. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN.....	197
3.5. CONCLUSIONES.....	204
3.6. REFERENCIAS.....	206

Capítulo IV

4. DOPADO DE COQUES DE PETRÓLEO	217
4.1. ANTECEDENTES.....	217
4.1.1. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA.....	217
4.1.2. BATERÍAS RECARGABLES	219
4.1.3. MATERIALES DE CARBONO PARA SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA..	227
4.2. PROCESO EXPERIMENTAL.....	232
4.2.1. MATERIAS PRIMAS.....	232
4.2.2. PROCESO DE DOPADO DEL COQUE REGULAR C3.5	233

4.2.3. CARACTERIZACIÓN DEL COQUE REGULAR C3.5 DOPADO	235
4.3. RESULTADOS DEL DOPADO CON ÁCIDO BÓRICO	238
4.3.1. MOLINO ATTRITOR.....	238
4.3.2. MOLINO PLANETARIO.....	241
4.4. RESULTADOS DEL DOPADO CON BORO	243
4.4.1. MOLINO ATTRITOR.....	243
4.4.2. MOLINO PLANETARIO.....	248
4.4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COQUES DE PETRÓLEO.....	250
4.5. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	254
4.5.1. DOPADO CON ÁCIDO BÓRICO.....	254
4.5.2. DOPADO CON BORO	256
4.5.3. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO.....	259
4.6. CONCLUSIONES PARCIALES.....	261
4.7. REFERENCIAS	262

Capítulo V

5. CONCLUSIONES FINALES	271
--------------------------------------	------------

Capítulo VI

6. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS	275
---	------------

RESUMEN

En esta Tesis Doctoral se han estudiado tres áreas perfectamente definidas. En primer lugar se ha realizado un estudio detallado del comportamiento de tres coques de petróleo procedentes de la destilación del petróleo, como son un coque de recarburación, un coque regular y un coque combustible que han sometidos a procesos de molienda de alta energía, estudiándose los cambios estructurales y morfológicos, además de la evaluación de las propiedades tanto físicas como químicas como consecuencia del proceso de molienda.

En segundo lugar, se ha evaluado la posibilidad de emplear algunos de los polvos de coque molido como aporte de carbono en aceros pulvimetalúrgicos fabricados según el proceso convencional, aplicándose tanto aceros al carbono como aceros de baja aleación al cromo. El empleo de coque en lugar del tradicional grafito se ha evaluado mediante el estudio de las propiedades físicas y mecánicas de los aceros sinterizados. Asimismo, se han empleado técnicas estadísticas para analizar los resultados.

Por último, se ha estudiado la posibilidad de moler conjuntamente coque y boro para su empleo como ánodos de carbono en baterías de ión-litio. Se han empleado técnicas electroquímicas para determinar la capacidad de almacenamiento de energía en las pilas formadas.

Esta Tesis Doctoral ha mostrado la molturabilidad de los tres coques de diferente naturaleza química, la influencia del proceso de molienda y la influencia de la estructura de los coques en las propiedades de los coques molidos. Esta Tesis Doctoral ha verificado que estos materiales son válidos para fabricar aceros sinterizados, sustituyendo al grafito como material de aporte carbonoso, y que la molienda conjunta de coque y boro abre una vía para la optimización y mejora de las propiedades electroquímicas como material anódico en las baterías recargables de ión-litio.

ABSTRACT

In this PhD Thesis three perfectly delimited areas have been studied. First of all, it has made a detailed study of the milling behaviour of three cokes derived from the destilation of petroleum, such as a C1 coke, a C3 coke and a C4 coke. These cokes have been subjeted to high energy milling processes, studyng the structural and morfological changes, and the evaluation of the physical and chemical properties after the milling process.

In the second part, the possibility of using some of the milled coke powders as carbon incorporated to powder metallurgical steels manufactured following the conventional process, focus on carbon or chromium low alloyed steels, has been evaluated. The use of coke instead of the traditional graphite has been evaluated by means of the study of the physical and mechanical properties of the sintered steels. In order to analyze the results, statistical techniques have been used.

Finally, the possibility of milling coke and boron together for using as carbon anodes in lithium-ion batteries has been studied. For determinate energy storage capacity, these batteries has been used electrochemical techniques.

This PhD Thesis the easinees of milling of the three cokes of different chemical nature, the influence of the milling process and the influence of the cokes structure on the properties of the milled cokes have been evaluated. In addition, the Thesis has confirmed that these materials are adequated to manufacture sintered steels, substituting the graphite as carbon raw material, and the milling of coke and boron together gives a new way in order to optimization and the improvement of the electrochemical properties as new anodic material in the lithium-ion rechargeable batteries.

Capítulo I

Objetivos y Motivación de la Tesis

1. OBJETIVOS Y MOTIVACIÓN DE LA TESIS

Las características individuales de los coques de petróleo hacen han motivado la posibilidad de emplearlos como constituyentes de diversos materiales con aplicaciones industriales interesantes, tales como aceros sinterizados o baterías de ión-litio.

Normalmente, la aplicación de cada uno de los coques de petróleo que se han empleado en esta Tesis Doctoral, tienen una puesta en servicio clara y bien definida debido a que se emplean en diversas industrias donde su función está delimitada. Precisamente por esto, en esta Tesis Doctoral se ha intentado buscar otras posibles aplicaciones de estos derivados carbonosos, los cuales puedan competir con su homólogo como es el caso del grafito o bien, formando parte de las baterías de ión-litio, actualmente con una elevada demanda industrial.

Todo lo anteriormente descrito obliga a desarrollar diversos procesos que sean competitivos, de bajo coste y que los materiales fabricados utilizando los derivados carbonosos procedentes de la destilación del petróleo, proporcionen unas propiedades finales óptimas para ser empleados en los diversos campos de aplicación.

El **objetivo principal** de la Tesis Doctoral es evaluar las posibilidades de aplicar procesos de molienda mecánica de alta energía a coques de petróleo, y poder emplear los polvos de coque fabricados con dichos procesos como materia prima para diferentes aplicaciones.

Este objetivo principal se puede desglosar en los siguientes **objetivos parciales**:

1. Evaluar la influencia de la molienda en tres tipos diferentes de coques de petróleo, con diferencias estructurales y químicas entre ellos.
2. Estudiar la viabilidad de la aplicación industrial de los coques de petróleo molidos como materia prima en aceros sinterizados, comparándose siempre con su homólogo, el grafito.
3. Estudiar la posibilidad de emplear los coques molidos dopados con boro en la fabricación de las baterías de ión-litio.

Esta Tesis tiene como origen las investigaciones realizadas por el Grupo de Investigación de Comportamiento en Servicio de Materiales, del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid con la empresa Repsol YPF para emplear distintos productos carbonosos en procesos pulvimetalúrgicos. Se han empleado diferentes materiales carbonosos con ese fin, obteniéndose unos criterios a la hora de poder seleccionar los materiales carbonosos que se podían emplear.

A la vista de los resultados, se solicitó un Proyecto Petri al Ministerio de Educación y Ciencia, titulado “Sustitución del grafito por productos carbonosos procedentes del refinado del petróleo como aporte de carbono en materiales pulvimetalúrgicos”, con referencia PTR1995-0724-OP, en el que han trabajado de manera conjunta la Universidad Carlos III de Madrid, el Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipúzcoa (CEIT), y las empresas Repsol YPF y AMES. Una vez aceptada su financiación, el proyecto se ha desarrollado durante dos años desde octubre de 2003 hasta septiembre de 2005.

El Proyecto de Investigación tenía como objetivo principal evaluar la sustitución del grafito en los aceros pulvimetalúrgicos por productos carbonosos procedentes del refinado del petróleo. Este objetivo principal tenía como objetivos parciales los siguientes:

1. Optimizar el material carbonoso que sea más adecuado para la obtención de aceros pulvimetalúrgicos a partir del estudio de diferente pureza de coques obtenidos por diferentes procesos. Esto en gran medida, está condicionado por el coste del proceso necesario para adecuar el coque al acero.
2. Determinar las condiciones óptimas de compactación y sinterización cuando se emplean estos productos, así como las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos.
3. Estudiar la inclusión por aleación mecánica a los productos carbonosos de aleantes de difícil incorporación (Mn y B) mediante otras técnicas, tales como tratamientos térmicos a alta temperatura que implican un elevado coste.
4. Determinar la posibilidad de obtener materiales compuestos a partir de los precursores carbonos y como matriz el cobre.

Dada la naturaleza química de los coques de petróleo y la presencia de compuestos volátiles en su composición química, éstos pueden ser beneficiosos en el proceso de sinterización ya que actuando como reductores se evitan los procesos de oxidación en los nuevos materiales sinterizados. Además, dada la complejidad en la sinterización de algunos aceros de baja aleación como los aceros al cromo, el empleo de estos derivados carbonosos hace que se abra una nueva vía aplicando otro tipo de aporte carbonoso diferente del grafito, aprovechando la presencia de volátiles, por tanto, la ventaja en el proceso de sinterización.

Capítulo II

Molienda de Coques de Petróleo

Capítulo II

2. MOLIENDA MECÁNICA DE COQUES DE PETRÓLEO	15
2.1. ANTECEDENTES.....	15
2.1.1. INTRODUCCIÓN.....	15
2.1.2. PROCESO DE MOLIENDA MECÁNICA	17
2.1.3. COQUES DE PETRÓLEO	21
2.1.3.1. PROCESO DE OBTENCIÓN	23
2.1.3.2. CARACTERIZACIÓN DEL COQUE DE PETRÓLEO	26
2.1.3.3. MOLIENDA DE PRODUCTOS CARBONOSOS.....	30
2.2. PROCESO EXPERIMENTAL	32
2.2.1. MATERIAS PRIMAS	32
2.2.2. PROCESO DE MOLIENDA DE COQUES DE PETRÓLEO	35
2.2.3. CARACTERIZACIÓN DE COQUES DE PETRÓLEO MOLIDOS	36
2.3. RESULTADOS	40
2.3.1. COQUE DE RECARBURACIÓN C1.5	40
2.3.2. COQUE REGULAR C3.5	54
2.3.3. COQUE COMBUSTIBLE C4.9	67
2.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	79
2.4.1. COQUE DE RECARBURACIÓN C1.5	79
2.4.2. COQUE REGULAR C3.5	86
2.4.3. COQUE COMBUSTIBLE C4.9	91
2.4.4. COMPARACIÓN ENTRE COQUES	95
2.5. CONCLUSIONES PARCIALES.....	100
2.6. REFERENCIAS	102

2. MOLIENDA MECÁNICA DE COQUES DE PETRÓLEO

2.1. ANTECEDENTES

2.1.1. INTRODUCCIÓN

En la literatura existen diferentes conceptos para referirse al procesado de partículas de polvo en molinos de bolas de alta energía. La aleación mecánica (*mechanical alloying*) describe el proceso en el cual las mezclas de polvo (diferentes metales o aleaciones metálicas) son molidas a la vez, originándose la transferencia o difusión del material para la obtención de solución sólida o fases metaestables. Por otro lado, existe un proceso denominado molienda mecánica (*mechanical milling*), en el cual la molienda de una mezcla de polvos, tales como metales, cerámicos, compuestos intermetálicos o polvos prealeados no necesitan la transferencia del material para la homogeneización¹. La diferencia entre ambos es si está, o no, involucrada la transferencia o la difusión de material durante el proceso. La ventaja de la molienda mecánica sobre la aleación mecánica es el empleo de tiempos más cortos (en general) para disminuir el tamaño de partícula o para llevarse a cabo transformaciones inducidas mecánicamente, aunque en mayor medida todo dependerá de las condiciones de molienda.

La molienda mecánica es un proceso tecnológico utilizado desde hace muchos años que intenta mejorar el afino y la homogeneización de los distintos polvos o materiales de partida. Los procesos de molienda de alta energía se basan en utilizar la energía mecánica para producir reacciones químicas de transferencia de masa con el tiempo de n horas de molienda, observándose en estos procesos un aumento de la temperatura de la vasija. Del proceso de molienda mecánica se obtienen unos polvos ultrafinos con distribuciones de tamaño de partícula anchas, que van desde la micra hasta el nanómetro².

La aleación mecánica es una técnica de procesado que permite producir aleaciones homogéneas a partir de mezclas de polvo elemental. A mediados de los años 60, Benjamín y col. desarrollaron el proceso de aleación mecánica en el laboratorio de investigación de INCO Ltd. para producir superaleaciones base níquel para aplicaciones en turbinas de gases³.

La molienda mecánica es una tecnología también utilizada en la industria farmacéutica para mejorar la homogeneización de los productos que posteriormente se compactan en frío; en la industria metalúrgica se utiliza en procesos de trituración, afino y homogeneización de polvos;

y en química para preparación de cementos y hormigón, preparación de pinturas y pigmentos metálicos. La utilización de la molienda para obtener nuevos materiales con mejores propiedades, comienza con las aleaciones resistentes por dispersión de óxidos⁴.

La naturaleza del proceso de molienda mecánica se puede entender mejor haciendo referencia a la variación de la estructura interna de las partículas con el tiempo y fijando otras condiciones de proceso (relación masa:bolas, velocidad de molienda, etc.). La molienda mecánica en seco, utilizando molinos de alta energía, se ha usado para producir partículas homogéneas. En el proceso de molienda mecánica⁵, se producen continuos impactos de alta energía debido a la presencia de bolas o cuerpos molidores implicados en la adhesión y la unión de las distintas partículas de polvos y además, se producen también fracturas, donde las partículas de los polvos se muelen obteniéndose partículas más pequeñas, con la ventaja de que estos fenómenos se producen en un solo choque^{3,6}.

Los choques entre las partículas pueden ser bola-polvo-bola o bola-polvo-pared interior de la vasija, modificándose la morfología de los polvos. Las partículas metálicas, cuando se aplastan o se deforman, producen nuevas partículas constituidas por la combinación de los materiales de partida. Los constituyentes más frágiles tienden a unirse con los más dúctiles y la soldadura en frío lleva consigo una deformación plástica y la aglomeración de las partículas, mientras que con la fractura se consigue disminuir el tamaño de partícula. Estos dos efectos combinados consiguen un refinamiento y una homogeneización de los constituyentes. Normalmente, hay una etapa del proceso en la que se produce un equilibrio entre los dos fenómenos anteriormente citados, obteniéndose materiales con una microestructura muy homogénea⁷.

El polvo final se contamina en muchas ocasiones debido a los útiles de molienda como son la vasija o las bolas. En la mayoría de los casos se emplean vasijas y bolas de acero inoxidable, con lo que las contaminaciones de hierro y cromo son muy habituales^{8,9}. La contaminación, inherente al proceso de molienda, depende en gran medida de las características del polvo y/o de los útiles de molienda empleados; son determinantes las propiedades mecánicas y la afinidad química entre las materias primas, los útiles de molienda y las aleaciones finales obtenidas. Cuando existe una afinidad química, se deben seleccionar útiles de molienda fabricados con materiales inertes al polvo tratado¹⁰.

2.1.2. PROCESO DE MOLIENDA MECÁNICA

El proceso de molienda mecánica comienza con la mezcla de polvos en las proporciones estequiométricas, que es introducida en el interior de la vasija junto con los útiles de molienda. Posteriormente, esta mezcla es molida durante un tiempo determinado hasta que se alcanza un estado regular en el cual el tamaño de partícula es homogéneo y uniforme, donde cada partícula de polvo tiene la misma proporción de elementos que la mezcla inicial. Posteriormente, el polvo molido se consolida con una determinada forma y se trata térmicamente para obtener la microestructura y propiedades deseadas. Por lo tanto, para optimizar el proceso de molienda mecánica es necesario conocer las variables que afectan a dicho proceso, tales como: las materias primas, el tipo de molino, el agente controlador del proceso, la relación masa-bolas-carga, el nivel de llenado del contenedor, la velocidad de molienda, el tiempo de molienda y la atmósfera de molienda, entre otras¹.

a) Materias primas

Las materias primas usadas para la molienda mecánica son polvos comerciales cuyo tamaño de partícula varía de 1 a 200 μm . Sin embargo, el tamaño de partícula del polvo no es crítico. Esto es debido a que el tamaño de partícula disminuye exponencialmente con el tiempo de molienda alcanzándose tamaños de partícula de pocas micras después de pocos minutos de molienda¹.

Las mezclas se pueden clasificar en tres tipos según la ductilidad de las materias primas, pudiéndose predecir si predominará la soldadura o la fractura durante el proceso.

- **Dúctil-dúctil:** Benjamin y col.¹¹ describieron el mecanismo de molienda en un sistema compuesto por dos componentes dúctiles. Hay un primer estado donde los componentes dúctiles adquieren formas planas mediante un proceso de microforja, donde la soldadura predomina sobre la fractura. En el siguiente estado, las partículas planas se sueldan juntas y forman una estructura laminar y, a medida que aumenta el tiempo de molienda, las láminas van desapareciendo obteniéndose un material muy homogéneo.
- **Dúctil-frágil:** La evolución microestructural durante el proceso de molienda de un sistema compuesto por un material dúctil y otro frágil, ha sido estudiada por Benjamin¹². En el estado inicial, el componente dúctil se aplana o se deforma debido a las múltiples colisiones polvo-bolas, mientras que el componente frágil sólo se

fractura produciéndose un proceso rápido de dispersión de las partículas frágiles en el material dúctil. En este caso el proceso de difusión se ve favorecido por el calentamiento relacionado con la técnica de molienda mecánica.

- **Frágil-frágil:** En este caso predomina la fractura sobre la soldadura. Esto es debido a que la ausencia de componentes dúctiles previene la posible soldadura que pudiera darse. Este tipo de aleaciones se ha dado en materiales tales como Si-Ge y Mn-Bi^{13,14}. El proceso de molienda mecánica da lugar a la formación de capas ultrafinas que pueden dar lugar a aleaciones. Durante la molienda se ha observado que el componente más duro comienza a fragmentarse y comienza a embeberse en la matriz del componente más blando. Los posibles mecanismos que pueden contribuir a la transferencia del material durante la molienda de componentes frágiles pueden incluir deformación plástica, lo cual es posible por un aumento local de la temperatura, deformación de la superficie y microdeformación en volúmenes sin defectos¹⁴.

b) Tipos de molinos

Atendiendo al tipo de material y las condiciones de molienda, se pueden distinguir diferentes molinos que se clasifican en molinos de baja o de alta energía¹. En molienda mecánica se emplean distintos molinos, diferenciándose en la energía, en la capacidad, en la eficiencia de la molienda y en los dispositivos adicionales para controlar que no haya aumento de temperatura.

- **Molino vibratorio:** El molino vibratorio más común tiene una vasija donde se colocan el polvo y las bolas, que se sujeta con una abrazadera y se cambia el movimiento de atrás hacia delante miles de veces por minuto. El movimiento de atrás hacia delante es combinado con un movimiento lateral, es decir, un movimiento en las tres direcciones. En cada cambio, las bolas impactan con la muestra. Debido a la amplitud y la velocidad del movimiento, la velocidad de las bolas es muy alta y consecuentemente la fuerza del impacto es extraordinariamente grande. A este molino se le puede considerar como un molino de alta energía.
- **Molino planetario:** En el contenedor, tanto la muestra como las bolas giran alrededor de un eje central y giran sobre sí mismas muy rápidamente. El contenedor y el eje central giran en sentidos opuestos. Las fuerzas centrífugas actúan en un mismo sentido y en sentido contrario. Existe un rozamiento de las bolas con las paredes del contenedor (efecto fricción) y un desprendimiento y proyección libre de las bolas y

del producto hacia la pared contraria del contenedor (efecto impacto). La velocidad de las bolas en este tipo de molino es mayor que en el molino vibratorio; sin embargo, la frecuencia de los impactos es mucho mayor en el molino vibratorio que en el planetario. Al molino planetario también se le puede considerar un molino de alta energía.

- **Molino centrífugo o convencional:** El movimiento del contenedor se realiza en un plano horizontal. Las fuerzas centrífugas que se generan impulsan las bolas contra la pared interior de la vasija donde van a aplastar el producto. En este tipo de molino, los efectos que predominan son de impacto y de fricción. Este molino puede ser considerado como un molino de media energía.
- **Molino attritor:** Lo más característico de este molino son las hélices que posee en su interior proporcionando el movimiento y la velocidad a las bolas. Este hecho confiere al proceso una elevada energía de molienda. En este tipo de molino se puede introducir una mayor cantidad de muestra que en los anteriores. La mezcla es agitada mediante las hélices que giran a una velocidad elevada originando fuerzas de impacto sobre el material. Este molino permite controlar la atmósfera y la temperatura para evitar oxidaciones del polvo durante la molienda. Este molino trabaja diez veces más rápido que un molino de bolas convencional.

c) Agente controlador del proceso

El agente controlador del proceso (*Process Control Agent*, PCA) es un lubricante o surfactante que se añade a la mezcla inicial durante la molienda para disminuir el efecto de la soldadura en frío, ya que los PCA son absorbidos por la superficie de las partículas de polvo y producen una disminución en la energía superficial. Debido a esto, se disminuye la formación de aglomerados, permitiendo el avance eficaz del proceso y favoreciendo las reacciones con las partículas de polvo¹⁵. En la práctica, se usa un amplio rango de PCA, desde 1 a 5% en peso. Los PCA empleados pueden ser tanto sólidos, líquidos o gases, aunque la mayoría son compuestos orgánicos en estado sólido¹. Los PCA más usados son ácido esteárico, hexano, metanol y etanol¹⁶. La mayoría de estos compuestos se descomponen durante el proceso de molienda y se incorporan en forma de inclusiones y/o dispersiones en las partículas de polvo, ya que al contener hidrógeno, oxígeno y carbono van a reaccionar con las partículas de polvo dando lugar a la formación de carburos u óxidos que serán distribuidos uniformemente en la matriz. Este hecho no es perjudicial para la aleación, incluso puede contribuir a reforzar el material resultante aumentando la resistencia y la dureza¹⁷.

El tipo y la cantidad de PCA empleado¹⁸ así como el tipo de polvo molido determinará el tamaño final, la forma y la pureza de las partículas de polvo. Si se usa una gran cantidad de PCA, generalmente disminuye el tamaño de partícula 2 ó 3 órdenes de magnitud. Para materiales frágiles no es necesario utilizar PCA ya que no se produce el efecto de la soldadura en frío. Finalmente, la elección del tipo de PCA para la molienda depende de la naturaleza del polvo de partida y de la pureza requerida del polvo final.

d) Relación bolas-carga

La relación bolas-carga es una de las variables más importantes del proceso de molienda¹. La relación más común es de 10:1 aunque existen trabajos en los que esta relación va desde 1:1 hasta 220:1^{19,20}. Si se emplea como equipo de molienda un molino attritor, la relación bolas-carga puede variar desde 50:1 a 100:1¹. La relación bolas-carga es un factor importante para conseguir una determinada fase en el polvo molido. A medida que aumenta la relación bolas-carga, siempre y cuando no se superen los 2/3 del volumen de la vasija, aumenta el número de colisiones por unidad de tiempo, aumentando así, la energía transferida a las partículas de polvo y disminuyendo el tiempo de molienda¹.

e) Nivel de llenado de la vasija

Debido a los impactos entre las bolas y el polvo, éstos deben tener suficiente espacio para poder moverse libremente. Si la cantidad de bolas y de polvo es pequeña, la velocidad de producción del polvo también. Por otro lado, si el nivel de llenado es excesivo, las bolas y el polvo no tendrán suficiente espacio para moverse y la energía del impacto será menor¹. Normalmente no se deben superar los 2/3 de la vasija, tal y como se ha indicado anteriormente.

f) Velocidad de molienda

La energía transferida al material aumenta a medida que lo hace la velocidad de las bolas empleadas. Dependiendo del diseño del molino, existen ciertas limitaciones de la velocidad que se puede utilizar. Por ejemplo, en un molino convencional de bolas, aumentando la velocidad de rotación, se aumentará la velocidad de las bolas, pero alcanzándose una velocidad crítica, las bolas se quedarán fijadas a las paredes del contenedor y no ejercerán ninguna fuerza de impacto. Por lo tanto, la velocidad máxima debería estar justo por debajo de ese valor crítico. Así las bolas caerían para producir la mayor energía en la colisión con las partículas de polvo¹. Por otro lado, existe otra limitación de la velocidad y es el hecho de que

al aumentar la velocidad, en el interior del contenedor aumenta la temperatura. Esto es ventajoso en el caso de que se pretenda favorecer el fenómeno de la difusión para la homogeneización o síntesis de soluciones sólidas o aleaciones. Sin embargo, en otros casos resulta perjudicial debido a que el aumento de la temperatura favorece la descomposición de las soluciones sólidas sobresaturadas u otras fases metaestables formadas durante la molienda¹.

g) Tiempo de molienda

Generalmente, el tiempo es elegido para conseguir un estado de compromiso entre la fractura y la soldadura en frío de las partículas de polvo. El tiempo de molienda necesario varía dependiendo del tipo de molino empleado, de la relación bolas-carga y de la temperatura de la molienda. Se debe tener en cuenta que la contaminación del polvo va aumentando en función del tiempo y pueden aparecer otras fases no deseadas¹.

h) Atmósfera de molienda

El mayor efecto de la atmósfera de molienda radica en la contaminación del polvo. Por lo tanto, para prevenir la contaminación u otras reacciones como oxidaciones no deseadas, se emplea un gas inerte de alta pureza, como argón. En algunos casos, el empleo de una atmósfera rica en nitrógeno puede dar lugar a la formación de nitruros no deseados¹⁸. Por esta razón, a pesar de ser un gas inerte, su uso no es recomendado en molienda mecánica¹.

2.1.3. COQUES DE PETRÓLEO

El Comité Internacional para la Caracterización y Terminología del Carbón ha definido 73 conceptos diferentes en relación al coque²¹. El coque es un producto de elevado contenido en carbono, resultante de la pirólisis de material orgánico que, al menos en parte, ha pasado a través de un estado líquido o un estado sólido cristalino durante el proceso de carbonización y que está constituido por carbón no grafitico. Desde un punto de vista estructural, el término coque caracteriza el estado de un carbón grafitizable (es un carbón no grafitico que se convierte en carbón grafitico mediante un tratamiento térmico de grafitización). En la Figura 2.1 se muestra un esquema gráfico de la clasificación, de los materiales grafitizables y los no grafitizables²², atendiendo esta clasificación a la posibilidad o imposibilidad de obtener grafito sintético a partir de carbonos amorfos por calentamiento superior a 2200 °C.

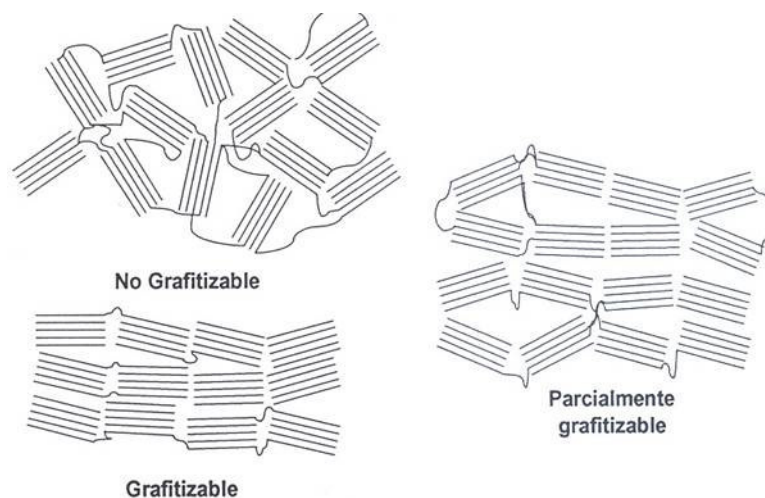


Figura 2.1.-Representación según el modelo de Franklin de materiales de carbono grafitizables y no grafitizables.

Asimismo, el coque de petróleo puede definirse como un producto de carbonización de fracciones de hidrocarburos de elevado punto de ebullición obtenidas en las refinerías de petróleo a temperaturas próximas a 500 °C a partir de aceites de decante, breas de pirólisis o residuos de vacío, siendo esta última opción la menos usada, por la elevada reactividad del coque obtenido^{21,23}. Este material aún contiene compuestos volátiles que se pueden eliminar en posteriores tratamientos térmicos, proceso habitual en la preparación de coques empleados en la fabricación de electrodos en las industrias del acero y del aluminio²⁴. Las fracciones de hidrocarburos de elevado punto de ebullición (residuos más pesados) utilizados como alimentación para la fabricación del coque de petróleo, son residuos de destilación (atmosférica y a vacío) o de procesos de craqueo (térmico, catalítico o vapor de agua).

El coque de petróleo es un producto que se utiliza como combustible en la industria cementera y cerámica. Además, su uso es cada vez más generalizado por las compañías eléctricas que lo utilizan para generar electricidad partiendo de su combustión.

En general, los coques de petróleo se dividen en dos grandes tipos en función del tratamiento térmico²¹ al que son sometidos, el coque verde y el coque calcinado. Lo más habitual en la industria es emplear coque calcinado ya que presenta mejores prestaciones para las aplicaciones más típicas²¹. Las diferencias entre uno y otro se deben a que el coque verde es tratado a bajas temperaturas, mientras que el coque calcinado se trata a temperaturas elevadas. La segunda diferencia está en el contenido en volátiles, siendo mayor en el caso del coque verde.

2.1.3.1. PROCESO DE OBTENCIÓN

El petróleo que se extrae de los yacimientos está constituido por una mezcla de hidrocarburos líquidos, gaseosos y sólidos, e incluye impurezas tales como agua, sales inorgánicas y sedimentos. Los hidrocarburos son compuestos formados básicamente por carbono e hidrógeno y algunos otros elementos como oxígeno, nitrógeno y azufre. En general, los hidrocarburos se clasifican en:

- **Parafínicos o saturados:** son los ideales para elaborar aceites lubricantes.
- **Aromáticos:** dan naftas de buen valor octánico, muy utilizados para los combustibles e indeseables para producir aceites.
- **Nafténicos:** son hidrocarburos intermedios de los dos anteriormente mencionados.

El refinado del petróleo es un proceso indispensable para la obtención de hidrocarburos útiles (Figura 2.2). La destilación primaria (*Topping*) es la operación básica del refino del petróleo. Es un proceso de separación físico-químico que fracciona los distintos constituyentes del crudo por efecto de la temperatura, sin originar nuevos compuestos. El petróleo crudo se calienta en un horno (aproximadamente a 400 °C para que pase a estado vapor) y es llevado a la parte inferior de la columna fraccionadora, que consiste en una enorme torre cilíndrica, cuya altura puede superar los 50 metros. Dentro de ella se encuentran, a diferente altura, bandejas o platos, que separan los distintos componentes del crudo, según su punto de ebullición. Estas bandejas provocan la condensación de los vapores más pesados y la evaporación de los líquidos más livianos, logrando separar los hidrocarburos. Por ejemplo, la nafta está constituida por componentes cuyo rango de destilación oscila entre 30 °C y 220 °C. En la parte superior de la torre se obtienen gases tales como etano, propano y butano, mientras que en la parte media se recogen fracciones con punto de ebullición intermedio, como nafta, queroseno, gasoil liviano y gasoil pesado. En la parte inferior queda la fracción más pesada, llamada crudo reducido, a la que si se pretende extraer aún más destilados, hay que someter dicha fracción a una presión reducida, ya que si se aumentara la temperatura del proceso, generaría craqueo térmico o ruptura de moléculas²⁵.

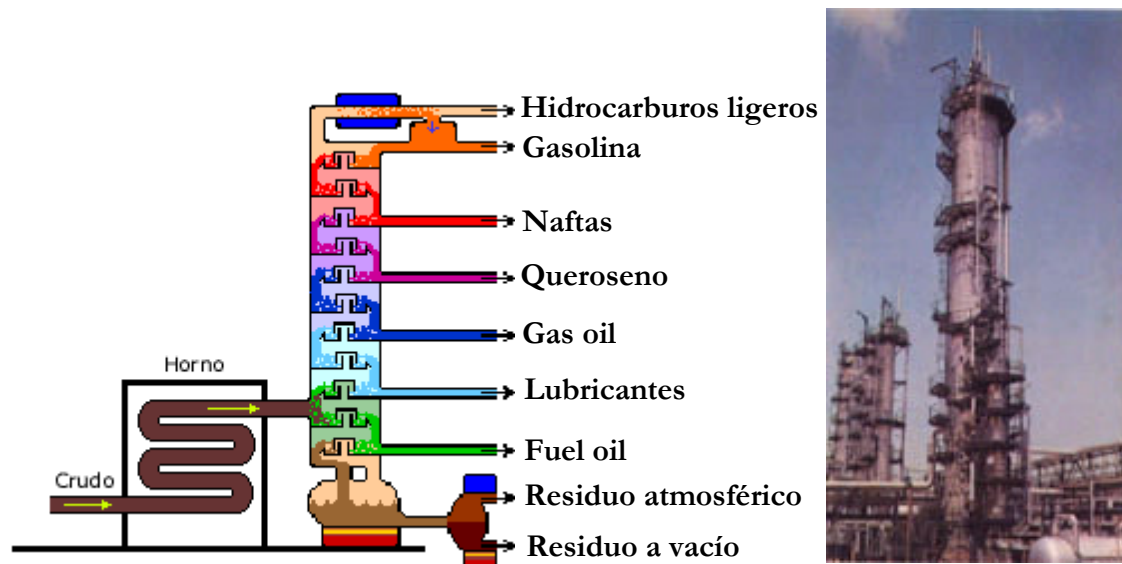


Figura 2.2.- Torre de destilación fraccionada del petróleo crudo.

Una vez obtenidas las naftas de la torre de destilación primaria, éstas se van a someter a un tratamiento a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, para obtener etileno, que se empleará en la fabricación de polímeros. De este proceso, se obtiene además un residuo aromático muy limpio, que después de un proceso de coquización²² (el proceso se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 490 y $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ y a una presión entre $0,1$ y $0,25\text{ MPa}$) se obtiene un producto denominado coque de recarburación C1 (Figura 2.3).

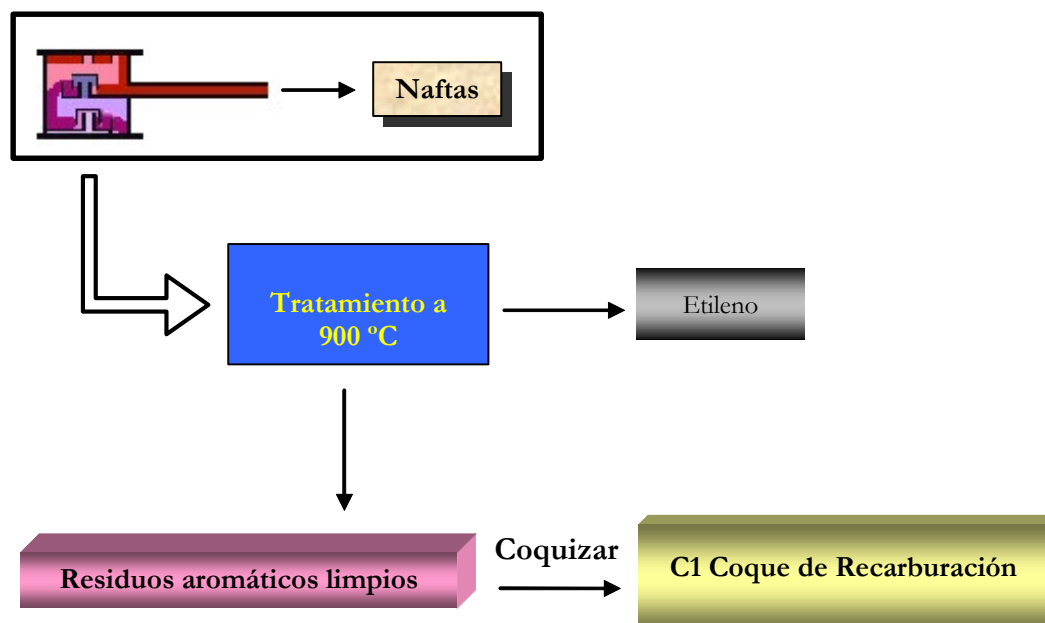


Figura 2.3.- Obtención del coque de recarburación C1.

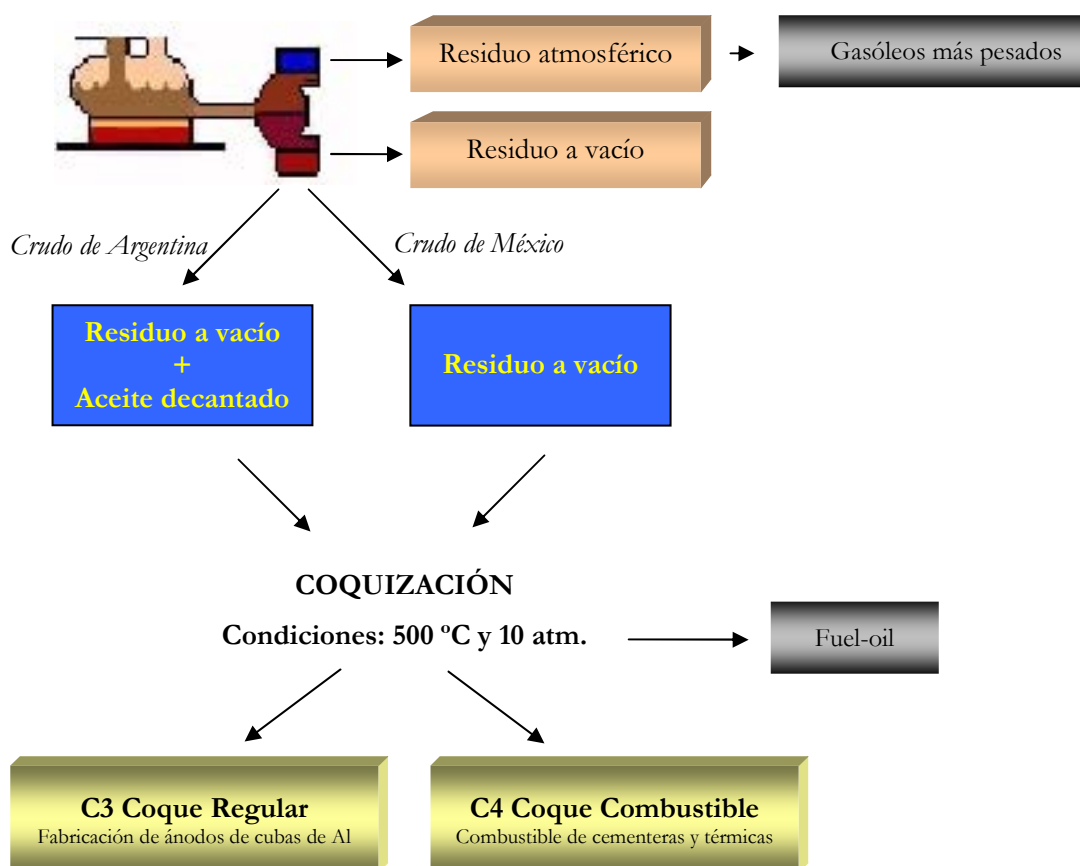


Figura 2.4.- Obtención del coque regular C3 y del coque combustible C4.

El residuo más pesado que se obtiene en la torre de destilación primaria, se somete a una posterior destilación a presión reducida (25 torr), para producir los gasóleos o fuel-oil más pesados, los cuales se someten a un proceso de coquización que consiste en un calentamiento a 500 °C y 10 atm de presión. Dependiendo de que la procedencia del crudo de petróleo sea Argentina o México en las refinerías de Repsol YPF, se obtiene el coque regular C3 o el coque combustible C4, respectivamente (Figura 2.4).

La procedencia de los coques de petróleo determina las cuatro categorías existentes:

- **Coque de recarburación (C1)**. Es un residuo de pirólisis de residuos aromáticos muy limpios, por lo que su contenido en heteroátomos y en metales es muy bajo^{22,26}.
- **Coque de aguja o premium (C2)**. Se obtiene a partir de aceite decantado²⁷ después de un tratamiento a 1300 °C²⁴. Es un producto de máxima calidad (alto ordenamiento microestructural). La incorporación de la industria nipona ha dado origen a calidades de coque todavía superiores: super-premium²⁷. Este último presenta una textura óptica anisótropa de dominios fluidos altamente orientados debido a la polimerización

y condensación de grandes moléculas aromáticas, lo que proporciona una alta conductividad eléctrica. Posee una morfología acicular y es el componente principal de los electrodos empleados en la obtención de acero por acería eléctrica. Para obtener una tonelada de acero se requieren únicamente entre dos y tres kilos de este tipo de coque.

- **Coque regular (C3)**. Se obtiene a partir de un residuo de vacío tras un tratamiento de calcinación a una temperatura de 1300 °C. Se le exige un contenido en azufre y en metales moderado. Se llama también “coque de esponja” debido a su aspecto esponjoso y a su elevada porosidad^{22,26}.
- **Coque combustible (C4)**. Se obtiene a partir del crudo reducido y del residuo de vacío. Tiene altos contenidos en azufre y metales^{22,26} cuyo contenido está limitado mediante legislación medioambiental. Este coque es el producido tras la última etapa de aprovechamiento de los restos del refinado del petróleo.

Las aplicaciones típicas de los coques de petróleo son diversas y la aplicación final depende del tipo de coque concreto utilizado²². Se puede destacar su utilización en la producción de dióxido de titanio, en el refinado de metales especiales, agente carburante en acerías, en la fabricación de ánodos para obtener aluminio por electrolisis, como fuente de monóxido de carbono para producir materiales especiales y como fuente térmica en la industria cementera y en algunos procesos químicos.

2.1.3.2. CARACTERIZACIÓN DEL COQUE DE PETRÓLEO

Los diferentes ensayos o experimentos para caracterizar la estructura de un coque se seleccionan en función de la aplicación final del mismo²⁸. Generalmente, la estructura del coque de petróleo se describe en términos de anisotropía (desorden microestructural). El grado de anisotropía estructural del coque fue evaluado en primer lugar por Murty y col.²⁹ empleando para ello emplearon técnicas de difracción de Rayos X (DRX). Marsh y col.³⁰ intentaron relacionar la estructura de los coques con la textura óptica aplicando técnicas de microscopía óptica, pero las interpretaciones de los resultados tienden a ser subjetivas debido a que están limitadas por la resolución del microscopio óptico (MO). Oberlin y col.³¹ han empleado las técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET) y difracción de electrones (DE) para estudiar los materiales carbonosos. Todos ellos relacionaron las propiedades fisicoquímicas de los materiales carbonosos con la estructura cristalina y las microestructuras finales que presentan. Se propuso una descripción que consistía en unidades

básicas estructurales que incluían anillos aromáticos inferiores a 1 nm o agrupaciones de dos o tres. Estas unidades se orientan aleatoriamente tras ser sometidas a un tratamiento térmico a 600 °C obteniéndose un estado de “semicoque”. Las agrupaciones y la orientación molecular aumentan con la temperatura del tratamiento.

Rodríguez y col.³², mediante técnicas de MET y de microscopía electrónica de barrido (MEB) y controlando la atmósfera estudiaron la facilidad de oxidación de diferentes coques, desde coques muy isotrópicos a un coque super-premium de tipo aguja (C2). Basándose en los resultados, concluyeron que la reactividad de los coques depende de la estructura química y física.

Coin y col.³³ revisaron las descripciones microestructurales (tales como porosidad, tamaño de poro, espesor de la pared de poro) y las descripciones microtexturales referentes a la naturaleza del carbono en los coques, el desarrollo de tamaño de dominio cristalino y el grado de anisotropía óptica para el coque metalúrgico procedente de carbones minerales como las hullas, empleando para todo ello microscopía de luz polarizada.

En cuanto a la isotropía óptica (la actividad óptica es nula y el material no es grafitizable) y la anisotropía (muestra actividad óptica y sí que es un material grafitizable), el verdadero material isotrópico no muestra cambios en el color o reflectancia en la rotación de la muestra observada con luz polarizada. Sin embargo, un material anisotrópico sí que muestra cambios en el color. Dichos cambios dependen de las condiciones ópticas específicas empleadas; tal anisotropía es más común en la matriz carbonosa que funde. La misma técnica fue utilizada por Ragan y Marsh³⁴ utilizando coques de aguja (C2) calcinados y sometidos a un proceso de oxidación para revelar la estructura de dichos coques. La topografía creada por la oxidación en la superficie del coque depende claramente del tipo de textura óptica presente en la superficie del coque. Inicialmente otros autores³⁵ mostraron que la textura óptica de los coques es una medida del tamaño y de la capacidad de coalescencia de la mesofase que va a aparecer al calentarlo. La nomenclatura de la textura óptica observada en los coques se muestra en la Tabla II.1. Las estructuras aromáticas planas crecen y coalescen, y esto repercute en las propiedades finales de los coques. La textura óptica del coque es dependiente de la viscosidad de la mesofase procedente. Así, las breas con un alto contenido en oxígeno y en azufre, presentan una alta viscosidad, lo que da lugar a coques de textura óptica de pequeño tamaño. Sin embargo, breas con alto contenido en hidrógeno, presentan una baja

viscosidad, dando lugar a coques de textura óptica de gran tamaño. Por otro lado, cuando los coques presentan una baja concentración de radicales, la textura óptica observada es de gran tamaño, como consecuencia de la alta viscosidad que presenta la mesofase.

Tabla II.1.-Nomenclatura para describir la textura óptica de los coques observada en MEB³⁵.

Tipo de textura óptica	Tamaño de textura óptica	Índice de textura óptica
Isotropía	Sin actividad óptica	0
Mosaico de grano fino	<1,5 μm en diámetro	1
Mosaico de grano medio	1,5-5 μm en diámetro	3
Mosaico de grano grueso	5-10 μm en diámetro	7
Mosaico supra	Mosaicos alineados	10
Pequeños dominios	10-60 μm en diámetro	20
Dominios	>60 μm	30
Anisotropía fluida media	<30 μm de largo <5 μm de ancho	7
Anisotropía fluida gruesa	30-60 μm de largo 5-10 μm de ancho	20
Anisotropía fluida de dominio	>60 μm de largo >10 μm de ancho	30

Pysz y col.³⁶ han hecho hincapié en las definiciones estructurales después de finalizar el estudio y caracterización de la textura superficial, separación y designación de fases, así como la cantidad de porosidad presente y la fractura observada en los coques. Han destacado seis estructuras como las más importantes de los coques. Dichas estructuras son: laminar plegada, fibrosa, encadenada, acicular, mosaico e isotrópica.

Hays y col.^{37,38} indicaron que el empleo de luz polarizada para la caracterización de la anisotropía óptica de los materiales carbonosos podía presentar problemas debido a que las áreas isocromáticas no son necesariamente indicativas del tamaño y de la forma de las unidades básicas estructurales presentes en los materiales. De esta manera, las intercaras entre colores pueden ser bordes de grano o meramente interferencias del contorno. Además, debido a las pequeñas intensidades del foco y por consiguiente a la micrografía observada en dos dimensiones, las formas anisotrópicas, las estructuras presentes y la cantidad de aspectos diferentes, dependen del ángulo de incidencia con el plano pulido de la muestra observada. Por ello, han caracterizado con éxito los coques empleando técnicas de MEB tanto en superficies pulidas y atacadas, como en superficies de fractura (aprovechando su comportamiento frágil). Se han observado, en tres dimensiones, las unidades estructurales

(*building blocks*) de los coques metalúrgicos. Se ha encontrado que los componentes podían ser clasificados de acuerdo al grado de alineamiento en cuatro categorías: plano, laminar, intermedio y granular (Figura 2.5). En el caso de la categoría laminar, ésta presenta una mesofase fusionada con un alineamiento de la capa basal extensa. En el caso de la intermedia, presenta también una mesofase fusionada y las capas basales están bien alineadas. Por último, la categoría granular muestra dos apariencias diferentes, (arriba) una mesofase fusionada con un pobre alineamiento de las capas basales y (abajo) una mesofase comprimida con un alineamiento de las capas basales al azar.

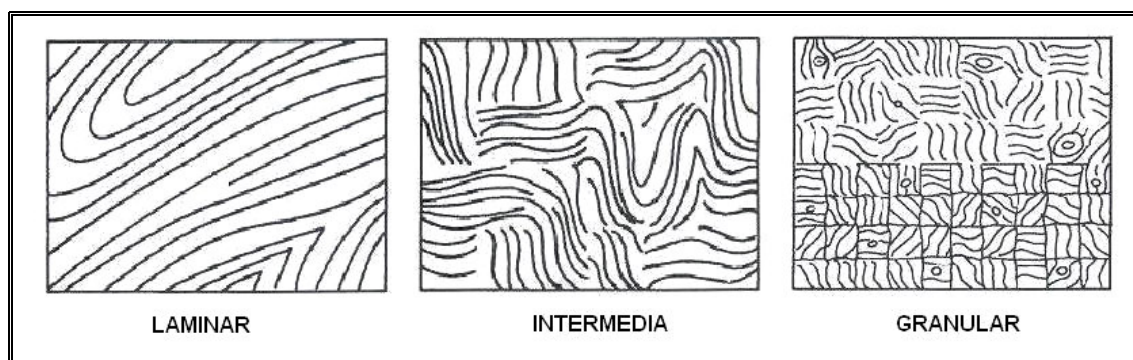


Figura 2.5.- Esquema del grado de alineamiento de la capa basal de carbono en mesofases. (En la bibliografía no se ha encontrado ninguna representación de la categoría plana).

El término *plano* es una característica del producto de materiales carbonosos que no han fundido durante la carbonización, por ejemplo, cáscara de nuez o carbón vegetal. La superficie de fractura muestra patrones típicos de una rápida propagación de la grieta, que es muy plana, de ahí el nombre dado a este componente.

La estructura tipo *laminar* está mejor definida y es más fácil reconocerla. Este tipo de estructura fue observada en un coque de tipo aguja super-premium (C2). Posee un elevado grado de anisotropía, presentando unidades anisotrópicas alargadas (dominios fluidos) ordenadas paralelamente. Directamente, se han observado pliegues y aperturas de los planos basales del carbón basados en la eliminación de los contornos mediante microscopía de luz polarizada.

La estructura *granular*, entre las áreas del carbón laminar, da la impresión de una ruptura dada por una fractura intergranular donde se observan granos pequeños o picaduras.

El término *intermedia* es usado para describir componentes que tienen una estructura intermedia entre componente laminar y componente granular.

La estructura que está por debajo de los componentes laminares, intermedios y granulares se considera plana reflejando el tamaño y el alineamiento de los constituyentes laminares. Los componentes texturales laminares están bien alineados y apilados paralelamente. Durante la carbonización de la brea, la formación de componentes texturales está facilitada por la baja viscosidad que permite que la mesofase se funda y ocurra el consiguiente alineamiento de las moléculas laminares. Es posible que los componentes granulares aparezcan en dos formas, ya sea por un alineamiento mediante la mesofase fusionada, seguido de un alineamiento, o simplemente unidades de mesofase comprimidas (Figura 2.5).

Existen procedimientos estandarizados, más o menos sencillos o difíciles, que permiten caracterizar materiales carbonosos²⁸. En particular, existen normas que permiten la caracterización de los coques tales como las basadas en la humedad, en el contenido en compuestos volátiles, en las cenizas, en el análisis químico, en la densidad real, en la porosidad, en la resistividad eléctrica específica, etc.

2.1.3.3. MOLIENDA DE PRODUCTOS CARBONOSOS

Los distintos parámetros que afectan al proceso de molienda de coques han sido estudiados por Cheng y col.³⁹. Emplearon coques crudos que fueron tratados mediante molienda, utilizando un molino de alta energía a diferentes tiempos de molienda en atmósfera de aire. Se observó una disminución del tamaño de partícula del coque con el tiempo, obteniéndose polvos más finos y un cambio en la morfología del polvo, desde irregular a esférico. La disminución del tamaño de partícula se produce sobre todo a tiempos bajos de molienda, a partir del cual el tamaño de partícula se mantiene prácticamente estable. Por otro lado, se ha observado que con el tiempo de molienda se produce un aumento en el área de la superficie específica, hasta un tiempo en el que ya se mantiene estable. El aumento del área de la superficie específica implica un incremento en la energía superficial. También se ha observado que el proceso de molienda destruye la estructura laminar y la orientación microcristalina, y aumenta la distorsión de la red, mejorando todo ello la sinterabilidad del coque⁴⁰.

Tidjani y col.⁴¹ estudiaron el efecto de la molienda mecánica en el grafito natural cristalino utilizando dos materiales distintos para las bolas: cerámico y de acero inoxidable. Observaron un aumento del espaciado interlaminar d_{002} con el tiempo de molienda mientras el tamaño medio de dominio cristalino disminuye. Estos cambios son atribuidos a la introducción de átomos de carbono intersticial dentro de la estructura del grafito original. Mientras tanto, Nakamizo y col.⁴² han atribuido estos cambios observados en d_{002} a la introducción de defectos estructurales.

Se ha estudiado la influencia de la atmósfera en la molienda mecánica de grafito natural⁴³ y se ha visto el papel que desempeña el oxígeno en la deformación mecánica del grafito, disminuyendo la velocidad de la fractura mediante la formación de óxidos frágiles en centros activos creados durante el proceso de molienda y manteniendo la cristalinidad del grafito.

La molienda mecánica modifica la morfología y el tamaño de partícula de los coques. Según se incrementa el tiempo de molienda, el tamaño de partícula va disminuyendo, pero esta reducción en el tamaño se mantiene a tiempos altos. Sin embargo, la morfología de la partícula cambia gradualmente, empezando a ser más alargada a medida que se incrementa el tiempo⁴⁴. El plano (002), con el tiempo de molienda, se va ensanchando, ya que la estructura del coque se va gradualmente distorsionando, disminuyendo el tamaño de dominio cristalino y transformándose en un compuesto amorfo debido al proceso de molienda.

Finalmente, indicar que la estructura química y física de los coques de petróleo influyen en otras propiedades como la oxidación de los mismos, tal y como observaron Rodríguez y col.³² mediante MEB y MET.

2.2. PROCESO EXPERIMENTAL

2.2.1. MATERIAS PRIMAS

Se han utilizado tres coques de petróleo procedentes de la empresa Repsol YPF como materiales iniciales para el estudio de la influencia de la molienda de alta energía. Se trata de un coque de recarburación (C1), un coque regular (C3) y un coque combustible (C4). Las principales características de estos coques y la aplicación industrial más importante de cada uno de ellos son:

a) *COQUE DE RECARBURACIÓN*: A este coque se le denomina C1.5 y su contenido en azufre es del 0,1% en peso. De los tres coques proporcionados, éste es el de mayor pureza. Previo a su uso final se somete a un proceso de calcinación alrededor de 1200 °C. Este tipo de coques es comercializado en acerías, empleándose para ajustar el contenido en carbono de los aceros. Debido a ello, este coque debe tener muy bajo contenido en impurezas, especialmente azufre y nitrógeno, pero no requiere unas características microestructurales especiales²⁶.

b) *COQUE REGULAR*: Este coque se denomina C3.5 y tiene un contenido en azufre próximo al 1% en peso y un contenido en metales moderado. Este tipo de coque, una vez calcinado (1200 °C) es empleado en la fabricación de ánodos de carbono para producir aluminio metálico por electrolisis. Por cada tonelada de aluminio obtenido, se consumen 300 kg de este tipo de coque.

c) *COQUE COMBUSTIBLE*: Este tipo de coque se le denomina C4.9 y es el que presenta un contenido en azufre mayor, aproximadamente el 6% en peso. Es el coque de peor calidad, el más barato, el de mayor producción mundial y el más reactivo de los tres. Este coque se emplea verde, sin calcinar, ya que presenta un mayor poder calorífico. Repsol YPF lo vende directamente para combustible en industrias cementeras, cerámicas y centrales térmicas, debido a su alto poder calorífico.

En la Tabla II.2 se muestra la composición química, cantidad de cenizas y volátiles de cada uno de los tres coques. También se recoge la relación atómica C/H, parámetro que indica el contenido en heteroátomos.

Tabla II.2.- Composición química en peso de los coques evaluados (datos del Centro Tecnológico Repsol YPF).

	Tipo de coque		
Composición	C1.5	C3.5	C4.9
C (%)	95,2	91,6	87,13
H (%)	3,73	4,36	4,46
N (%)	0,15	1,96	1,63
S (%)	0,23	0,71	6,03
O (%)	0,68	1,37	0,75
Volátiles (%)	6,9	12,3	15,4
Cenizas (%)	0,03	0,14	0,33
Si (ppm)	---	112	59
Ca (ppm)	---	134	21
Mg (ppm)	---	29	---
V (ppm)	53	62	1920
Ni (ppm)	---	---	420
Relación atómica C/H	2,13	1,75	1,63

El análisis elemental muestra la diferente naturaleza de los tres coques en cuanto a su composición química (C, H, N, S y O), indicando que se han utilizado diferentes residuos de petróleo para la obtención de cada uno de ellos. El coque regular C3.5 presenta el contenido en oxígeno más alto. El coque combustible C4.9 posee un alto contenido en azufre, característico de un residuo de vacío que normalmente posee muy alto contenido en cadenas alifáticas. Todo ello genera durante la pirólisis un medio de reactividad, donde la viscosidad crece con rapidez, impidiendo la orientación de las moléculas mesogénicas y formando la textura característica de mosaicos finos. Los otros dos tipos de coques, coque de recarburación C1.5 y coque regular C3.5 tienen hidrocarburos más aromáticos que generan medios de reacción más suaves, donde la mesofase formada tiene la oportunidad de coalescer y reordenarse, dando lugar a dominios de mayor tamaño con un mayor orden estructural²².

El estado inicial de recepción de las tres materias primas ha mostrado una forma petrificada de aproximadamente 100-150 mm, y una distribución de tamaño muy irregular, con un notable grado de humedad. Dichas materias primas, han sido sometidas a un proceso de trituration, seguido de un tamizado por debajo de 800 μm , utilizando una tamizadora vibratoria Ibertest. Por último, el polvo obtenido, con ese tamaño máximo de 800 μm , se ha secado en una estufa de aire a 110 °C durante 30 min, siendo este el material de partida que se ha empleado para la molienda de alta energía. Se ha tomado una muestra del material

triturado y se ha procedido a un proceso de cribado empleando para ello diferentes tamices y así se ha obtenido el análisis granulométrico de este material triturado que se muestra en la Tabla II.3.

Además, se ha empleado el grafito natural de la empresa JQL ISMAF (referencia EDM96-97) como material de referencia. Es un grafito natural, cristalino y laminar, típico de aplicaciones pulvimetalúrgicas. Su granulometría, según el fabricante, es 99,5% menor de 40 μm , y 50% menor de 18 μm . Se ha seleccionado este grafito para comparar las propiedades de los materiales finales utilizando en las mezclas, bien los diferentes coques de molienda o bien el grafito como referencia.

Tabla II.3.- Granulometría de los coques iniciales evaluados (inferior a 800 μm).

	C1.5	C3.5	C4.9
800-400 μm	36,6 %	41,8 %	40,9 %
400-250 μm	19,5 %	21,5 %	16,9 %
250-160 μm	15,7 %	15,2 %	14,2 %
160-100 μm	11,4 %	8,8 %	9,3 %
<100 μm	16,8 %	12,7 %	18,7 %

La Figura 2.6 muestra la morfología de los coques de partida tras esta operación de conminución. Además, se muestra también una micrografía del grafito comercial. En la Figura 2.6 se observa que la morfología de los tres coques es muy similar entre sí, partículas angulosas y de diferentes tamaños. Sin embargo, tal y como se puede observar, la morfología que presentan las partículas del grafito son más redondeadas y más homogéneas entre sí.

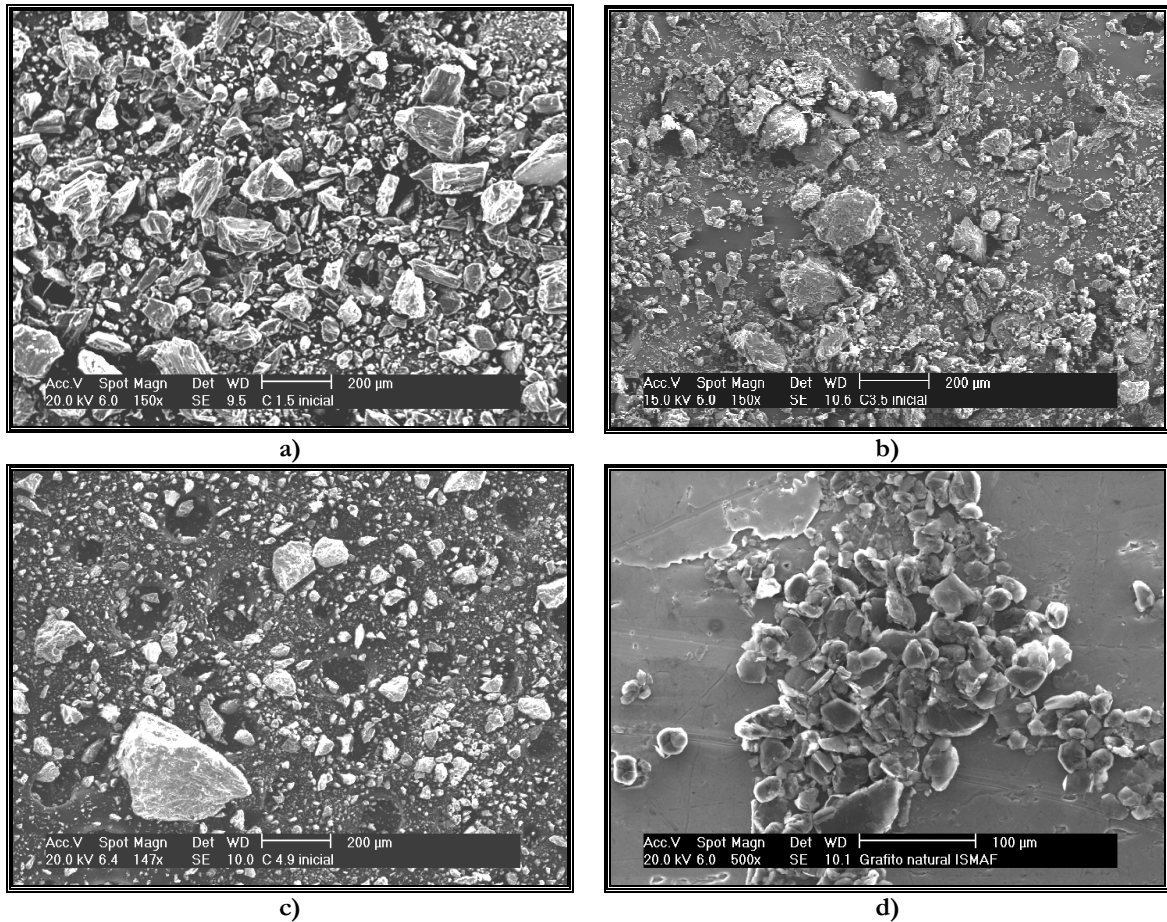


Figura 2.6.- Micrografías obtenidas mediante MEB de los coques tras su conminución y cribado, y del grafito. (a) coque de recarburación C1.5, (b) coque regular C3.5, (c) coque combustible C4.9 y (d) grafito natural.

2.2.2. PROCESO DE MOLIENDA DE COQUES DE PETRÓLEO

Después del proceso de secado de los derivados carbonosos (coque de recarburación C1.5, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9), se ha realizado el proceso de molienda de alta energía utilizando dos molinos planetarios de alta energía Fritsch, evaluando la influencia de la velocidad de trabajo. Por un lado, se ha utilizado un molino planetario de una vasija (Pulverisette-6) a una velocidad constante de 600 rpm, y por otro lado, se utilizó el molino planetario de dos vasijas (Pulverisette-5) a una velocidad de 400 rpm. Se han empleado, en ambos casos, vasijas y bolas de acero inoxidable ($\varnothing = 10$ mm). La relación masa bolas:carga ha sido siempre 10:1. Se ha cerrado la vasija quedando una atmósfera residual de oxígeno hasta el consumo total del mismo. El proceso de molienda se ha evaluado para siete tiempos (1, 2, 4, 8, 16, 32 y 48 h). Cada proceso de molienda ha sido realizado individualmente sin abrir la vasija. Al finalizar el tiempo de molienda, la vasija ha sido abierta en campana extractora y se ha añadido nitrógeno líquido para evitar la combustión del coque molido con el oxígeno del aire. Del proceso de molienda se han obtenido 42 materiales diferentes, correspondientes a los tres coques iniciales de partida, dos velocidades de molienda y siete tiempos de molienda.

2.2.3. CARACTERIZACIÓN DE COQUES DE PETRÓLEO MOLIDOS

El proceso de molienda de los derivados carbonosos se ha monitorizado utilizando diferentes técnicas de caracterización y ensayos para estudiar y evaluar el proceso de molienda y el comportamiento de los derivados carbonosos molidos. Se han realizado los siguientes estudios:

- a) **Estudio de la morfología de los coques molidos.** Se ha evaluado la influencia del proceso de molienda en la morfología mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico Philips XL30 y empleando un detector de electrones secundarios. Todas las muestras de polvo han sido preparadas siguiendo un protocolo que ha consistido en tomar una punta de espátula del polvo molido a estudiar, se ha añadido acetona para facilitar la dispersión del polvo y se ha metido en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se ha tomado una gota y se ha depositado sobre un portamuestras de aluminio. No ha sido necesario recubrir las muestras con ningún conductor, ya que las muestras de coque son suficientemente conductoras.
- b) **Difracción de Rayos X.** Se ha utilizado un difractómetro automático X'Pert de Philips para estudiar la estructura cristalina de los coques durante la molienda. Se ha trabajado a un voltaje de 40 kV y a una intensidad de 40 mA. La radiación utilizada ha sido la K_{α} del cobre ($\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1,5444 \text{ \AA}$) filtrada con un monocromador de níquel. La recogida de datos se ha realizado mediante el barrido por pasos en el intervalo $2\theta=15-60^\circ$ y con un tamaño de paso goniométrico de $0,04^\circ$ y con un tiempo de conteo de 1 s para los ensayos.
- c) **Distribución granulométrica.** Se ha medido la distribución del tamaño de partícula por medio de un analizador de tamaño de partículas Malvern Mastersizer S mediante difracción láser en vía húmeda (este método se basa en el factor por el que el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de partícula)⁴⁵. Se ha preparado una suspensión para cada uno de los derivados carbonosos molidos utilizando un baño de ultrasonidos durante 5 minutos dispersando el polvo mediante un agente dispersante (Igepal CA 630) al 0,1 % para favorecer la disgregación de los aglomerados de las partículas⁴⁶. En la cubeta de medición del equipo se ha utilizado agua. El cálculo se ha hecho aplicando un índice de refracción de 2,42 (valor típico para muestras de grafito y

carbón). Se han realizado un mínimo de cinco medidas para cada derivado molido para tener unos resultados lo más exactos posible. Los parámetros seleccionados para caracterizar las distribuciones granulométricas fueron D50 (tamaño de partícula tal que el 50% de la granulometría es menor a ese valor), D4,3 (tamaño medio de partícula) y el porcentaje de partículas inferior a 40 μm (debido a que el grafito comercial, material de referencia, presenta este máximo de granulometría).

- d) **Área de la superficie específica de las partículas.** Se ha determinado utilizando la medida de la isoterma BET (Modelo de Brunauer, Emmett y Teller)^{47,48} utilizando un equipo Sorptomatic 1990 por medio de la adsorción y desorción de nitrógeno. Las muestras han sido previamente secadas y desgasificadas a vacío a 110 °C durante 24 h. Posteriormente, han sido llevadas en nitrógeno hasta el punto de análisis e inmediatamente se llevaron de nuevo hasta un vacío de 10^{-6} torr mediante una combinación de bomba de aceite y turbomolecular para tratar de eliminar cualquier gas o vapor adsorbido previamente. Estas medidas han sido realizadas en el Centro Tecnológico Repsol-YPF. El área de la superficie específica se ha calculado según el método Dubinin⁴⁹ y el volumen de poros según el método de Horvath/Kawazoe^{50,51}.
- e) **Análisis elemental.** El contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los materiales carbonosos se ha determinado mediante combustión de 1 mg de muestra a 1050 °C en un equipo LECO-CHNS-932. En estas condiciones, el carbono se ha transformado en dióxido de carbono, el hidrógeno en agua y el azufre en dióxido de azufre. Estos tres compuestos han sido detectados y valorados por su absorción en el espectro de infrarrojo. El nitrógeno forma óxidos de nitrógeno (NO_x) que se han reducido a nitrógeno con cobre, cuantificándose esta especie a partir de la señal obtenida con un detector de conductividad térmica (TCD). El contenido en oxígeno se ha determinado en un horno de grafito LECO VTF-900 acoplado al equipo anterior; pirolizando 1 mg de muestra a 1350 °C bajo un flujo de helio de 225 ml/min. El monóxido de carbono (CO) generado se ha oxidado con óxido de cobre (CuO) formándose CO_2 , el cual se ha identificado como en el caso anterior, obteniéndose de esta manera el contenido en oxígeno de cada uno de los coques molidos. Estas medidas se han realizado en el Centro Tecnológico Repsol-YPF.

- f) **Densidad al helio.** Es el valor de densidad absoluta de los polvos de coque. La densidad absoluta se ha determinado empleando picnometría de helio en un equipo Micromeritics Accupyc 1330. El valor de la densidad real se determina calculando el volumen de la cámara que queda libre una vez introducida la muestra de masa conocida. Los experimentos fueron realizados en el Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Guipuzcoa (CEIT).
- g) **Compresibilidad de los coques molidos.** Los coques molidos y el grafito de referencia han sido prensados mediante compactación isostática en frío (CIP, *Cold Isostatic Pressing*). Para ello se empleó una prensa isostática en frío, marca EPSI. Esta técnica se basa en el principio de Pascal, según el cual una presión aplicada a un fluido en reposo se transmite con igual intensidad en todas las direcciones. El polvo compactado en todas las direcciones presenta una densidad uniforme en el compacto (finalmente se ha elegido esta técnica debido a la imposibilidad de la compactación uniaxial de los polvos molidos puesto que las probetas en verde se agrietaban durante la extracción de las mismas, por lo cual este método fue rechazado). Los polvos han sido compactados aplicando una presión de 200 MPa, y manteniendo la presión durante 15 min. Una vez obtenidos los compactos en verde, se ha medido la densidad aplicando el principio de Arquímedes⁵². Todas las muestras son porosas y por ello ha sido necesario sellarlas mediante la aplicación de una pintura impermeable ($\rho=1,47 \text{ g/cm}^3$), y para la pesada en medio líquido se ha empleado hexano ($\rho=0,675 \text{ g/cm}^3$), debido a que hubo que buscar un fluido cuya densidad fuera inferior a 1 g/cm^3 , para evitar la flotación de las probetas durante las medidas. Se realizaron tres medidas para cada tipo de muestra.
- h) **Dureza.** Se ha evaluado la dureza Vickers ($HV_{0,5 \text{ kg}}$) sobre los compactos en verde empleando un microdurómetro Vickers Universal Zwick/Roell ZHV 2,5.
- i) **Dureza universal.** Se ha evaluado la dureza universal mediante la determinación de la medida continua durante el ensayo de fuerza y desplazamiento de una punta de diamante Vickers hasta llegar a una carga de 0,5 kg. Dicha medida permite obtener información como la dureza universal (Martens), el trabajo total que es capaz de absorber el material bajo la carga realizada (distinguiendo entre trabajo elástico y plástico) y el módulo elástico (similar al módulo de Young del material). El ensayo está

normalizado⁵³ y se ha aplicado entre otros materiales a capas delgadas^{54,55}. Este ensayo se ha realizado con un microdurómetro Vickers Universal Zwick/Roell ZHV 2,5.

- j) **Análisis termogravimétrico.** Se ha utilizado un equipo Perkin Elmer Pyris 1 TGA para estudiar el comportamiento térmico de los polvos molidos evaluando la influencia del tiempo de molienda evaluando las pérdidas de peso con la temperatura. La masa inicial de las muestras ha sido aproximadamente de 10 mg y se colocaron en un crisol de platino. El intervalo de temperatura en el que se realizaron los experimentos fue de 50 °C a 900 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min empleando una atmósfera de aire. A partir de las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura (TG) y de la derivada de la curva de la variación de la pérdida de peso (DTG) se determinaron las temperaturas de “onset” y “offset”, inicio y finalización de pérdida de peso, respectivamente.

En la literatura sólo aparecen referenciadas las tres primeras técnicas aplicadas al estudio y caracterización de coques molidos. Existen trabajos en los cuales se estudia la oxidación de coques de tipo aguja^{39,40,44}.

Finalmente, se ha realizado un análisis estadístico de los datos experimentales obtenidos. Dado que se tenían 43 materiales diferentes (42 muestras de coque molidas en diferentes condiciones experimentales más la muestra correspondiente al grafito como material de referencia), se ha optado por una técnica de “clustering” o agrupamiento⁵⁶. Esta técnica, en función de valores numéricos de propiedades, va agrupando los materiales según la similitud de las propiedades. La técnica empleada consta de dos partes. Una primera es la llamada jerárquica, en la que se van buscando los materiales más próximos entre sí, hasta llegar a un número de grupos predeterminado. La segunda parte, no jerárquica, vuelve a reagrupar los materiales en función de los datos previos obtenidos. Para el agrupamiento se ha empleado la distancia euclídea. Esta técnica se ha empleado anteriormente con éxito para el agrupamiento de aceros rápidos⁵⁷.

2.3. RESULTADOS

2.3.1. COQUE DE RECARBURACIÓN C1.5

a) Evaluación de la morfología estudiada mediante MEB del coque de recarburación C1.5

La Figura 2.7 y la Figura 2.8 muestran la evolución de la morfología del coque de recarburación C1.5 observada mediante MEB. Se ha utilizado en todos los casos el detector de electrones secundarios para una mayor resolución y observación de los cambios en la morfología.

En el caso del coque de recarburación C1.5 molido a 400 rpm (Figura 2.7), se puede observar como, para tiempos de molienda bajos, las partículas presentan una morfología con una alta esfericidad y muy redondeada. Sin embargo, para tiempos de molienda altos se aprecia un efecto diferente mostrando una esfericidad baja y partículas con una morfología muy angular. Además se observa otro efecto y es el aplanamiento de las partículas a 32 y 48 h de molienda. En ningún caso, al menos visualmente, se aprecia una variación del tamaño de partícula con el tiempo de molienda.

La evolución de la morfología empleando velocidades superiores (600 rpm, Figura 2.8) no varía sustancialmente este análisis, mostrando resultados similares. Así, se aprecian partículas con una alta esfericidad y muy redondeadas (1 y 2 h), baja esfericidad y muy redondeadas (4 y 8 h) cuyo tamaño varía gradualmente con el tiempo de molienda. A medida que aumenta el tiempo de molienda, se observan unas partículas pequeñas que se aglomeran sobre la superficie de las partículas de mayor tamaño. Este fenómeno es más evidente a partir de 16 h de molienda. A partir de este tiempo de molienda y hasta 48 h, se observa que las partículas presentan una baja esfericidad y son muy angulares.

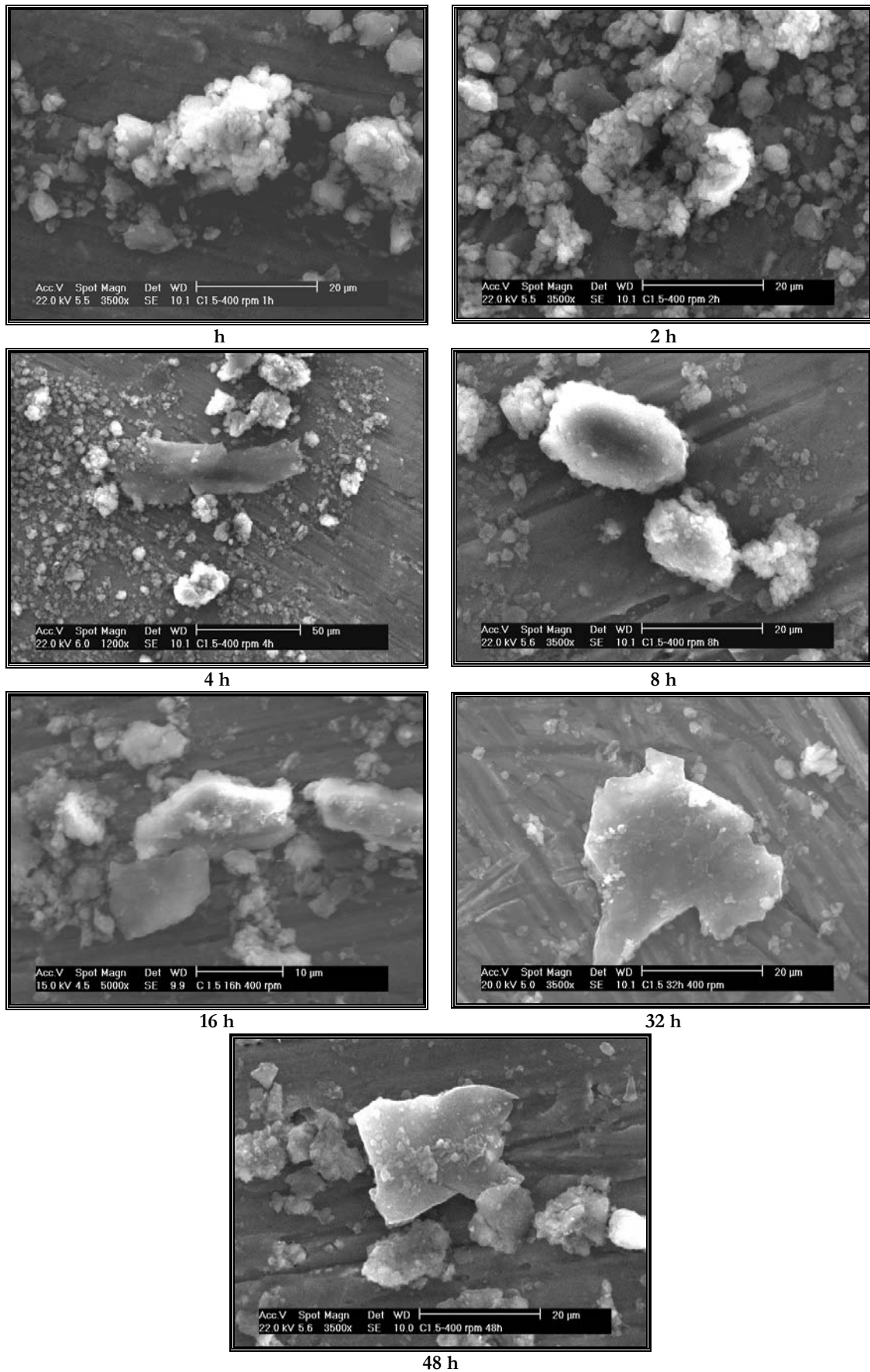


Figura 2.7.- Micrografías que muestran la evolución morfológica del coque de recarburación C1.5 durante el proceso de molienda a 400 rpm de 1 a 48 h de molienda.

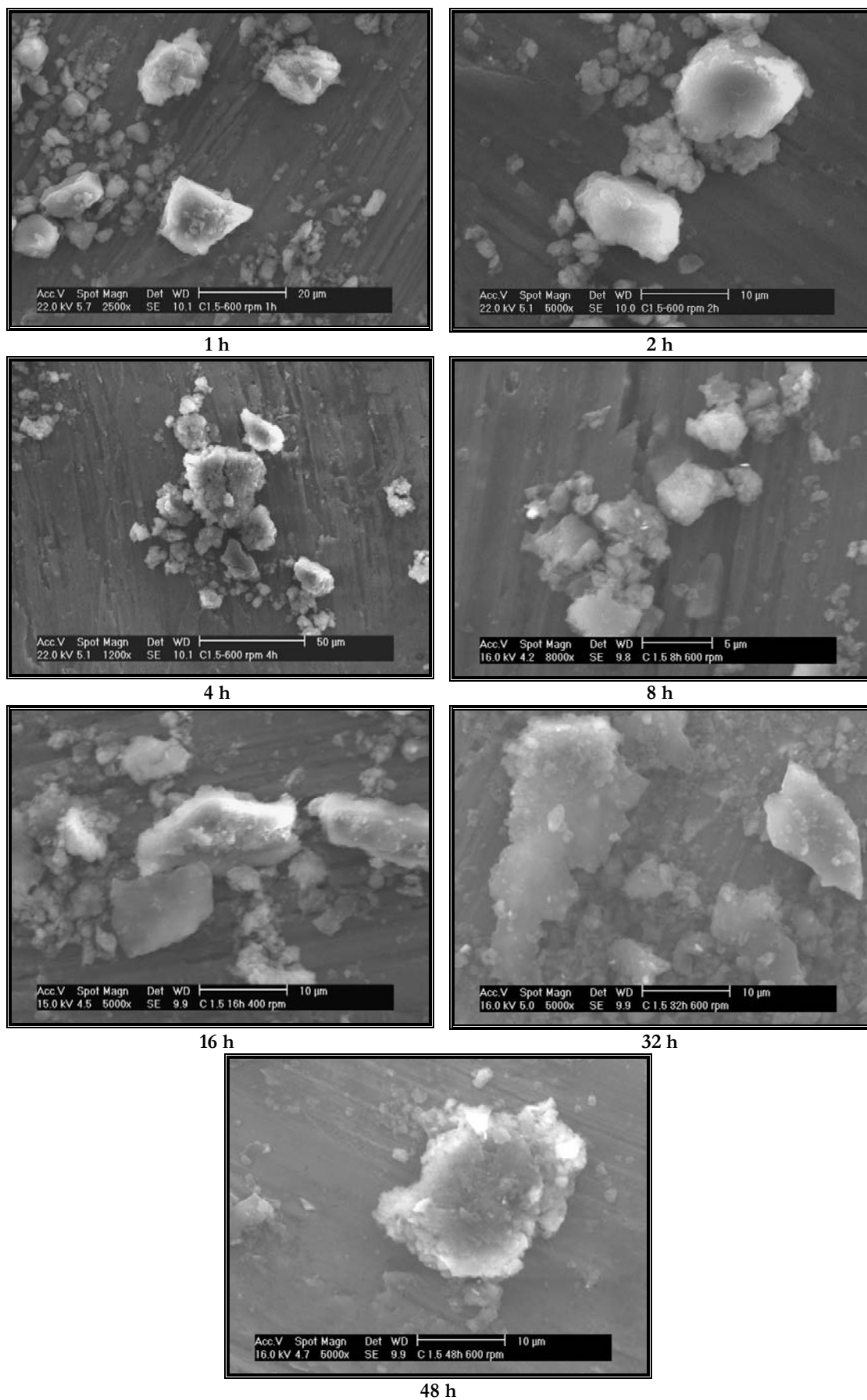


Figura 2.8.- Micrografías que muestran la evolución morfológica del coque de recarburación C1.5 durante el proceso de molienda a 600 rpm de 1 a 48 h de molienda.

b) Difracción de Rayos X del coque de recarburación C1.5

La Figura 2.9 muestra la superposición de los patrones de difracción de Rayos X del coque de recarburación C1.5 inicial y a diferentes tiempos de molienda (1 h, 2 h, 16 h, 32 h y 48 h) cuando la velocidad del proceso de molienda es 400 rpm. En el patrón de difracción correspondiente al coque sin moler, se observa un máximo de difracción en torno a 26° que se corresponde con el plano de difracción (002). Este máximo presenta una intensidad relativa baja y una cierta anchura, indicando la baja cristalinidad del coque de partida. Se observa que según aumenta el tiempo de molienda, disminuye la intensidad del máximo de difracción del plano (002). Como consecuencia del proceso de molienda, el derivado carbonoso evoluciona hacia estructuras prácticamente amorfas a partir de bajos tiempos de molienda (2 h). Los patrones de difracción de las muestras molidas a la velocidad de 600 rpm no muestran ninguna diferencia respecto a los obtenidos para las muestras molidas a 400 rpm.

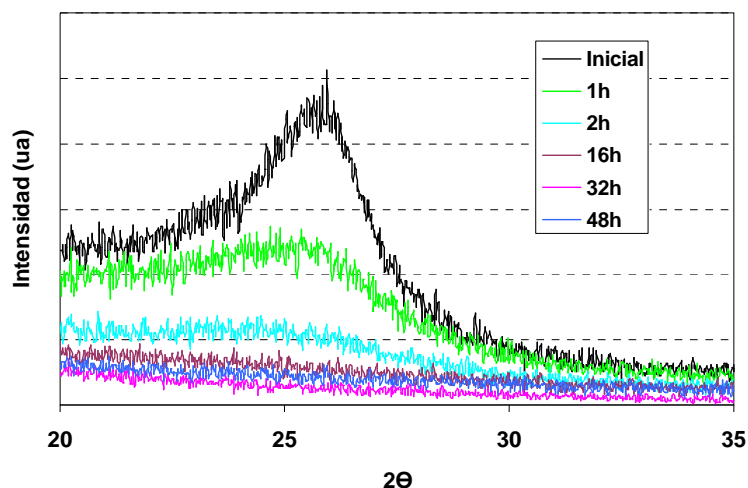


Figura 2.9.- Evolución de los difractogramas del coque de recarburación C1.5 durante el proceso de molienda a 400 rpm.

c) Granulometría del coque de recarburación C1.5

Parámetro D50 y tamaño medio de partícula D4,3

Los valores correspondientes al parámetro D50 para el coque de recarburación C1.5 se han representado en la Figura 2.10 (a). Se observa que estos valores, para las dos velocidades de molienda y para todos los tiempos, son siempre inferiores a $15\ \mu\text{m}$, (aunque no se aprecian dichos cambios sustanciales cuando se lleva a cabo análisis mediante MEB). Además, presenta un cambio en la granulometría con el tiempo de molienda. En las muestras molidas a 400 rpm, se observa como hasta 8 h de molienda se produce un ligero aumento en el parámetro D50 como consecuencia de la “aparente” activación de las partículas de coque, que implica el predominante efecto de la aglomeración. Para tiempos superiores a 8 h se observa un

pronunciado descenso en D50 hasta alcanzar un valor de 4 μm . En las muestras molidas a 600 rpm, el comportamiento es totalmente diferente, ya que se produce una disminución continua y progresiva con el tiempo de molienda. Este comportamiento se muestra en la Figura 2.10 (a).

La Figura 2.10 (b) muestra la evolución del tamaño medio de partícula del coque de recarburación C1.5 molido a dos velocidades (400 y 600 rpm) con el tiempo. Se aprecia, en el caso de la molienda a baja velocidad (400 rpm) que el valor que se obtiene es de 25 μm después de 1 h de molienda, y que dicho valor se mantiene constante hasta 4 h de molienda. Sin embargo, este valor desciende a 19 μm cuando se alcanzan las 8 h de molienda. Al cabo de 16 h, el D4,3 vuelve a aumentar hasta alcanzar de nuevo el valor de 25 μm , tal y como se aprecia en la Figura 2.10 (b, 16 h). Esto es debido a la formación de aglomerados como consecuencia del aumento de la energía superficial. A las 32 h de molienda, vuelve a descender este valor, tal y como se puede observar en la Figura 2.10 (b, 32 h) en la que se aprecia partículas de menor tamaño. Al finalizar la molienda, para el caso de 48 h, se observa una disminución en el tamaño medio de partícula hasta alcanzar un valor final de 20 μm .

Para el caso del coque de recarburación C1.5 molido a una velocidad mayor (600 rpm), el valor de D4,3 es siempre menor que a 400 rpm y se alcanzan valores más pequeños para las mismas horas de molienda si se compara con 400 rpm. Se aprecia que para el caso de 16 h, también se produce un aumento de D4,3 y una disminución a partir de 32 h (Figura 2.10 (b)).

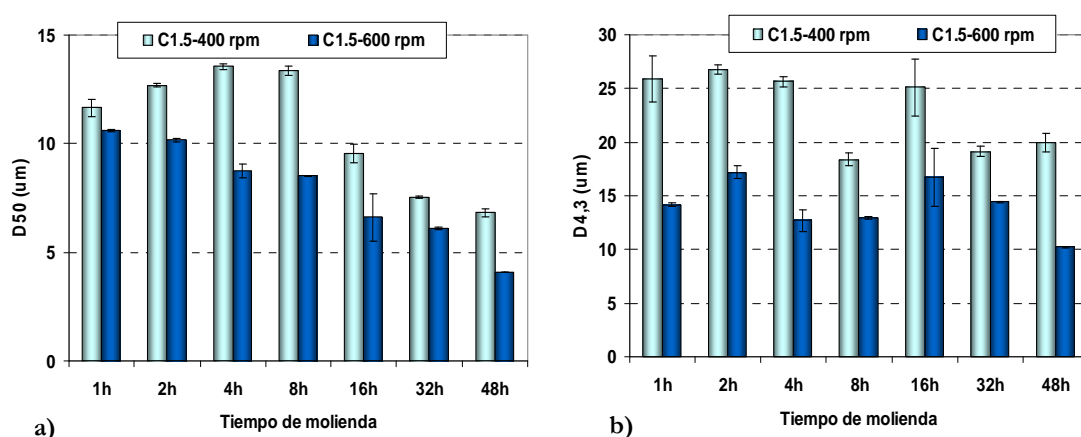


Figura 2.10.- Evolución de D50 (a) y de D4,3 (b) para el coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm.

Porcentaje de partículas inferiores a 40 μm

Este parámetro se ha considerado importante desde el punto de vista granulométrico debido a que el grafito natural empleado como referencia tiene este tamaño máximo de partícula. En la Figura 2.11 se muestra el porcentaje de partículas inferiores a 40 μm para el coque de recarburación C1.5 observándose que es mayor para el caso de los polvos molidos a 600 rpm que para 400 rpm, estando en general alrededor del 90%. Este hecho permite poder comparar perfectamente el coque de recarburación C1.5 con el grafito natural Ismaf, ya que el grafito natural presenta un porcentaje cercano al 90% donde el tamaño de partícula es inferior a 40 μm .

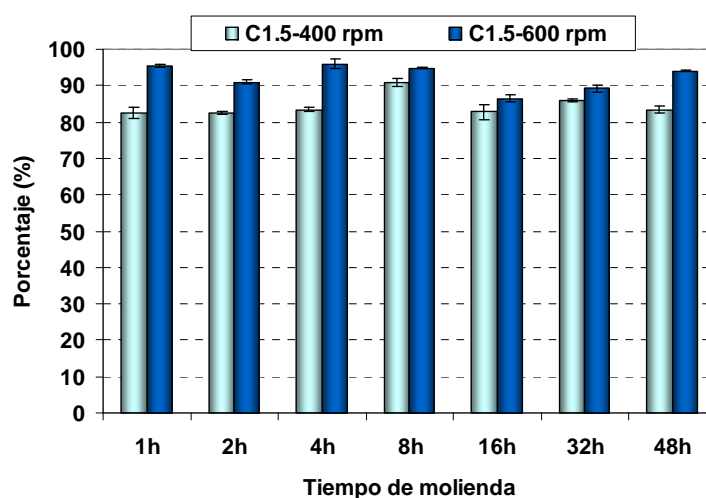


Figura 2.11.- Porcentaje de partículas inferiores a 40 μm para el coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm.

d) Área de la superficie específica del coque de recarburación C1.5

Al realizar un análisis del área de la superficie específica, se obtienen diferentes parámetros como son el área específica (BET), el volumen de microporos y el volumen total adsorbido. Estos parámetros se han representado en función del tiempo de molienda y se muestran en la Figura 2.12, y en la Figura 2.13 (a) y (b), respectivamente. Los valores del área de la superficie específica mostrados en la Figura 2.12 van aumentando a medida que el tiempo de molienda aumenta hasta llegar a 16 h. A partir de este tiempo se produce una ligera caída para las dos velocidades de molienda. Durante el proceso de molienda, se observa una clara influencia de las condiciones de molienda, ya que cuando ésta es más energética, existe un mayor aumento del área de la superficie específica.

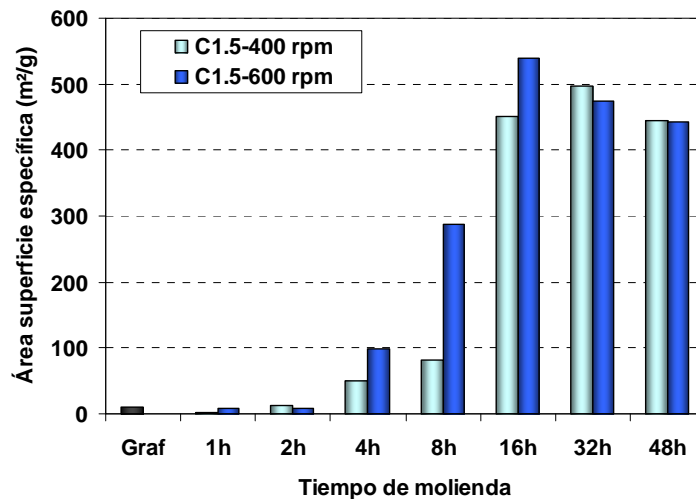


Figura 2.12.- Área de la superficie específica del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos.

En la Figura 2.13 (a) se muestran los valores del volumen de microporos con el tiempo. Se observa que la tendencia general es el aumento gradual del volumen con el tiempo de molienda, para ambas velocidades de molienda, excepto en 32 h para 400 rpm y en 16 h para 600 rpm, donde existe un máximo en el valor del volumen de microporos. El volumen total adsorbido se muestra en la Figura 2.13 (b). Se llegan a alcanzar valores de casi a 500 cm³/g para el coque de recarburación C1.5 molido a 600 rpm durante 16 h, mientras que para el caso del grafito, los valores que se obtienen son 3,5 veces menores.

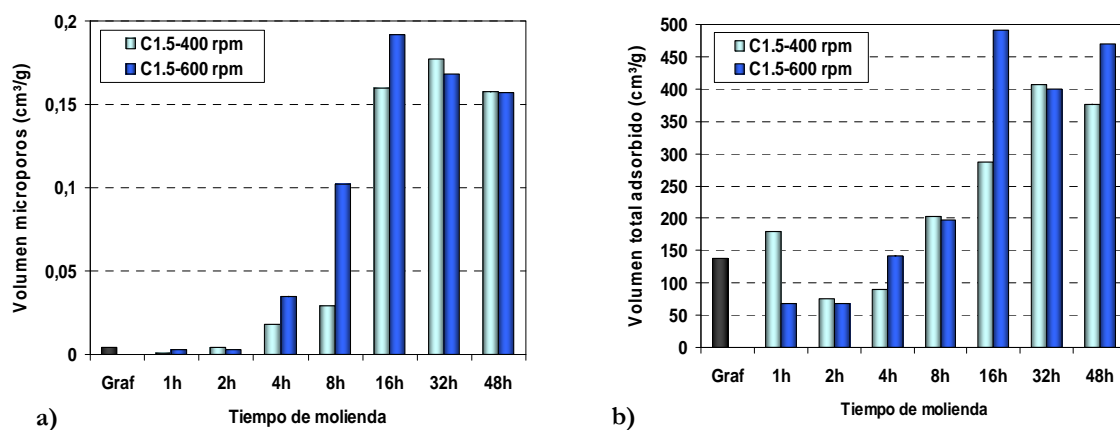


Figura 2.13.- Volumen de microporos (a) y volumen total adsorbido (b) del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos.

e) Densidad al helio del coque de recarburación C1.5

Se ha medido la densidad al helio del coque de recarburación C1.5 a diferentes tiempos de molienda. En la Figura 2.14 se observa que la densidad se mantiene prácticamente constante con el tiempo, salvo a partir de 16 h donde se aprecia un ligero aumento hasta 48 h de molienda, independientemente de cual haya sido la velocidad de molienda. No existen diferencias muy significativas entre las dos velocidades de molienda del coque. El valor que se ha obtenido para el grafito es de $2,25 \text{ g/cm}^3$, mientras que los valores medios obtenidos para el coque de recarburación C1.5 varían desde 1,4 hasta $1,6 \text{ g/cm}^3$ aproximadamente. Estos valores se corresponden con la gran cantidad de microporos evaluados durante el proceso de molienda.

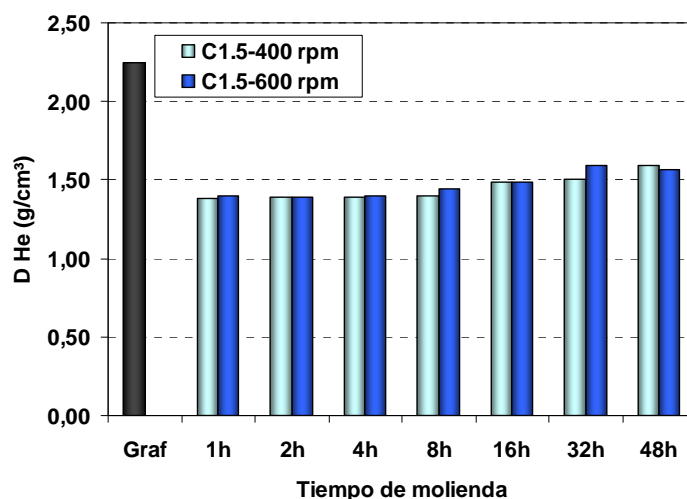


Figura 2.14.- Densidad absoluta al helio del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos.

f) Compresibilidad del coque de recarburación C1.5

Se ha realizado la evaluación de la densidad de los polvos tras la molienda y posterior compactación mediante CIP (técnica empleada para consolidar los polvos molidos) y los resultados se muestran en la Figura 2.15 (a). Se observa que la densidad en verde va disminuyendo con el tiempo de molienda. Las densidades en verde obtenidas en los polvos molidos a 400 rpm son ligeramente superiores a los coques molidos a mayor velocidad (600 rpm). En ambas velocidades de molienda, los mayores valores de densidad en verde se obtienen al cabo de 2 h de molienda.

Los resultados obtenidos para la densidad en verde de los compactos del coque de recarburación C1.5 se confirman cuando se determina la densidad relativa en verde de los compactos (resultado de dividir los datos de densidad entre los obtenidos de densidad al

helio, Figura 2.15 (b)). Así, el coque de recarburación C1.5 durante el proceso de molienda experimenta una disminución de la densidad relativa con el tiempo (Figura 2.15 (b)). Al cabo de 2 h, alcanza una densidad relativa cuyo valor es máximo y cercano al 85%, para disminuir hasta el valor del 55% después de 48 h de molienda. En la Figura 2.15 (b) se observa más claramente, que la densidad relativa es menor para la velocidad de molienda de 600 rpm, independientemente de cual sea el tiempo de molienda. En ningún material molido se llega a alcanzar el valor de la densidad relativa del grafito natural utilizado como material de referencia.

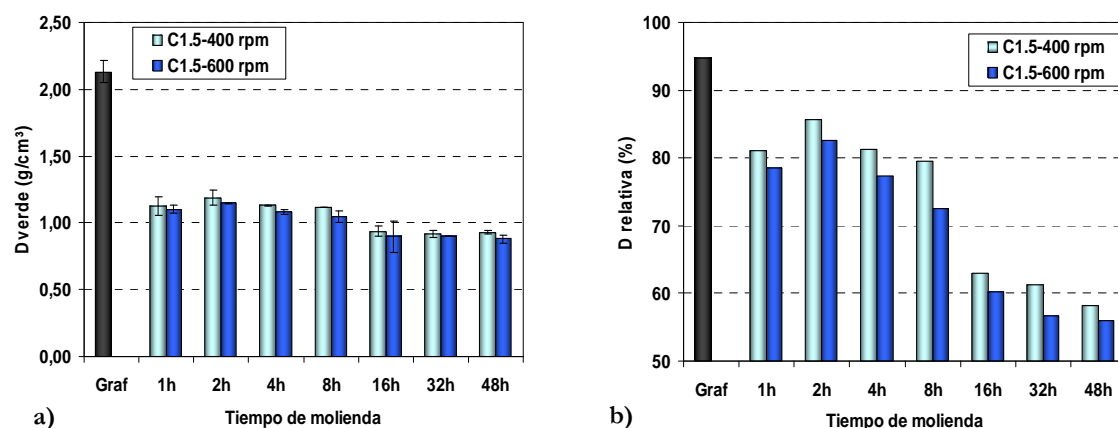


Figura 2.15.- Densidad en verde (a) y densidad relativa en verde (b) de los polvos del coque de recarburación C1.5 molidos a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos tras ser compactados mediante CIP.

g) Dureza Vickers del coque de recarburación C1.5

La siguiente propiedad que se ha evaluado ha sido la dureza de los compactos, mostrada en la Figura 2.16. Como era de esperar, el primer dato observado es la mayor dureza que presenta el coque de recarburación C1.5 molido a diferentes tiempos y velocidades, con respecto al grafito. En la Figura 2.16, se observa que los compactos del coque de recarburación C1.5 son menos densos a mayores tiempos de molienda (16, 32 y 48 h) y en el caso particular de 16 y 32 h de molienda, la dureza de dichos compactos no ha podido ser evaluada, debido a la debilidad del compacto (presentaba densidades en verde bajas, próximas al 65%, desmoronándose el material al intentar evaluar la dureza del mismo una vez compactado). Los valores de dureza obtenidos para 400 rpm van aumentando a medida que lo hace el tiempo de molienda, llegando a obtener el máximo valor a las 8 h de molienda (31 HV_{0,5}). Por otro lado, se observa que los mayores valores de dureza, se dan en los compactos molidos a 600 rpm, siendo a 2 h de molienda el mayor valor obtenido de dureza. Sin embargo, a partir de 4 h, comienza a decaer bruscamente.

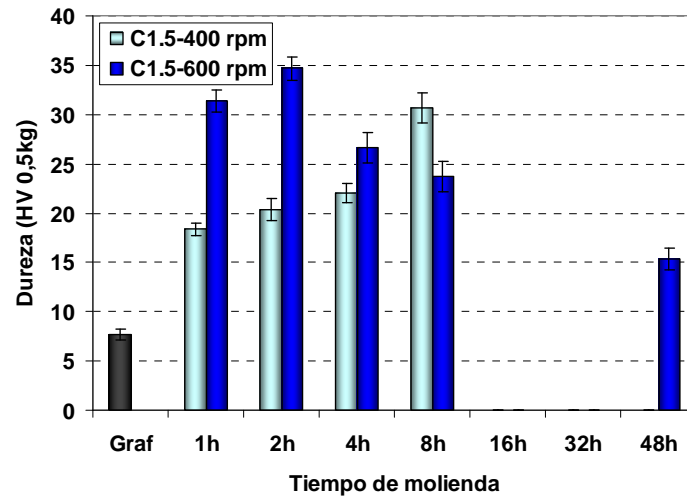


Figura 2.16.- Dureza Vickers de los compactos en verde fabricados con los polvos de coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos. Nota: los compactos correspondientes a 16 y 32 h se rompieron durante la medida de la dureza y por ello en la figura no aparecen datos de la propiedad evaluada.

h) Dureza universal del coque de recarburación C1.5

Se ha evaluado la dureza universal cuyos datos se muestran en la Figura 2.17. Cabe destacar que, los coques molidos presentan una dureza mayor que el grafito natural. El coque molido a 400 rpm durante 48 h es el que presenta el valor más alto (134 N/mm^2). En el caso del coque de recarburación C1.5 molido a 400 rpm, la dureza aumenta cuando se alcanzan las 2 h de molienda, pero a partir de las 4 h se produce un descenso y vuelve a aumentar a las 8 h, para alcanzar el valor máximo a las 48 h. Sin embargo, el efecto que se produce con la molienda para el caso del coque de recarburación molido a 600 rpm, es la disminución de la dureza con el tiempo, llegando a conseguir valores próximos a los del grafito, cuyo valor es 50 N/mm^2 .

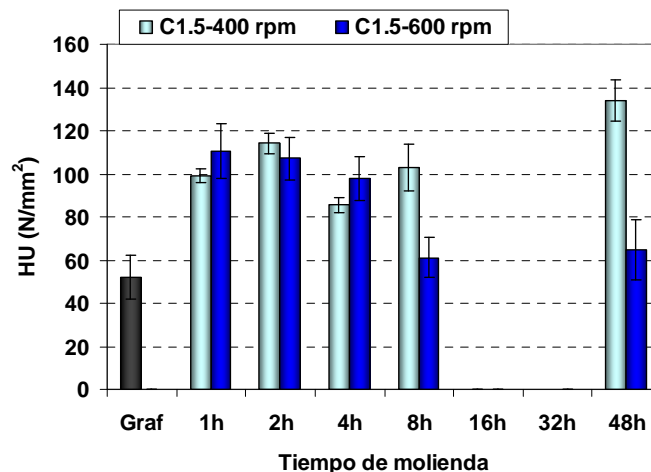


Figura 2.17.- Dureza universal Martens de los compactos del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos. Nota: los compactos correspondientes a 16 y 32 h se rompieron durante la medida de la dureza y ha sido imposible evaluar su dureza.

La Figura 2.18 (a) muestra la energía absorbida por el material después de la aplicación de la carga. Por otro lado, en la Figura 2.18 (b) se muestra el grado de plasticidad del coque de recarburación C1.5 en función de la velocidad y tiempo de molienda y cuantificándose mediante el cociente $W_{elástico}/W_{total}$.

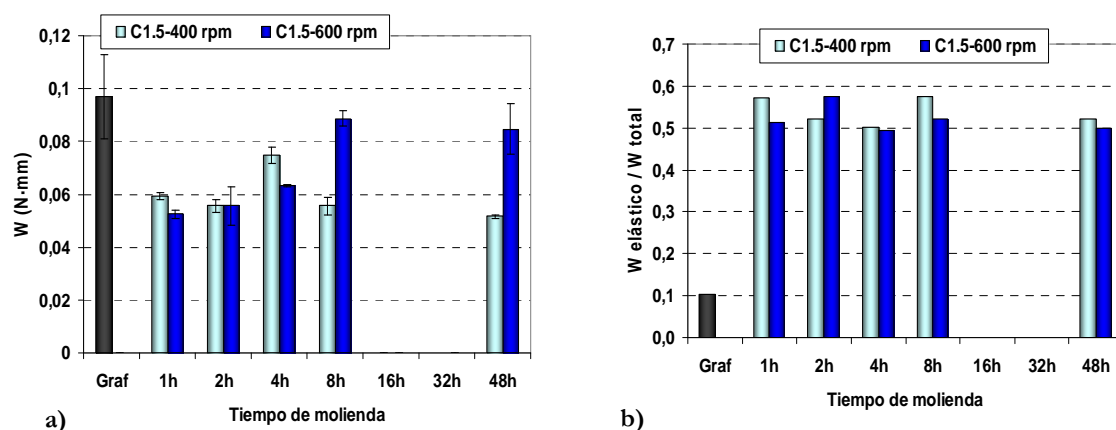


Figura 2.18.- Trabajo total (a) y $W_{elástico}/W_{total}$ (b) de los compactos del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos. Nota: los compactos correspondientes a 16 y 32 h se rompieron durante la medida de la dureza y ha sido imposible evaluar su dureza.

En la Figura 2.19 se observa la variación del módulo elástico en función del tiempo de molienda del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y 600 rpm. Para el caso del grafito, éste presenta valores más altos, lo cual indica que es más rígido que los coques molidos. Para el caso del coque de recarburación C1.5 molido a 400 rpm se aprecia un aumento del módulo elástico cuando se alcanzan las 2 h de molienda y al llegar a 48 h de molienda, aumenta hasta alcanzar el valor máximo ($3,3 \text{ kN/mm}^2$). En el caso del coque de recarburación C1.5 molido a 600 rpm, el comportamiento es totalmente diferente, puesto que el módulo elástico, va disminuyendo progresivamente con el tiempo de molienda.

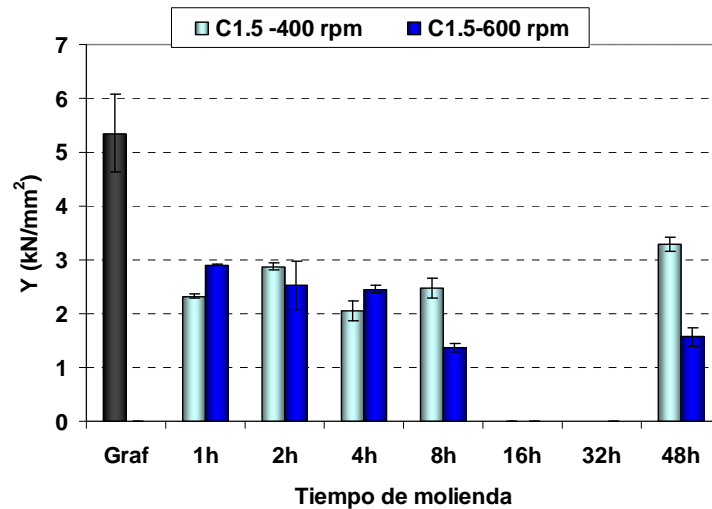


Figura 2.19.- Módulo elástico de los compactos del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos.

i) Análisis termogravimétrico del coque de recarburación C1.5

En la Figura 2.20 se muestran las curvas de los análisis termogravimétricos, tal y como se han descrito en la parte experimental, realizados en aire correspondientes a los coques C1.5, C3.5 y C4.9, todos ellos sin moler. Se observa una meseta hasta que se alcanza una cierta temperatura, a partir de la cual se produce una pérdida brusca de peso. Se puede observar como el inicio de la descomposición varía en función de la “pureza” del derivado carbonoso. Así pues, la temperatura de descomposición es más alta cuanto mayor es la “pureza” del derivado carbonoso. Además, al alcanzar la temperatura máxima correspondiente a 900 °C, el coque de recarburación C1.5 todavía no ha terminado el proceso de descomposición, quedando tras finalizar el ensayo un residuo sólido, mientras que para el caso de los otros dos coques iniciales, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9 no queda residuo al finalizar el análisis termogravimétrico en aire. En la Tabla II.4 se muestran las temperaturas del “onset” de los tres coques iniciales sin moler.

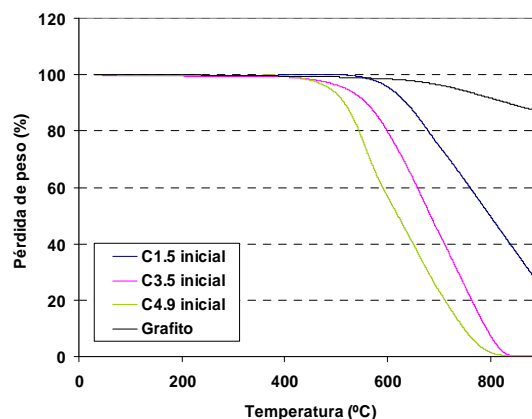
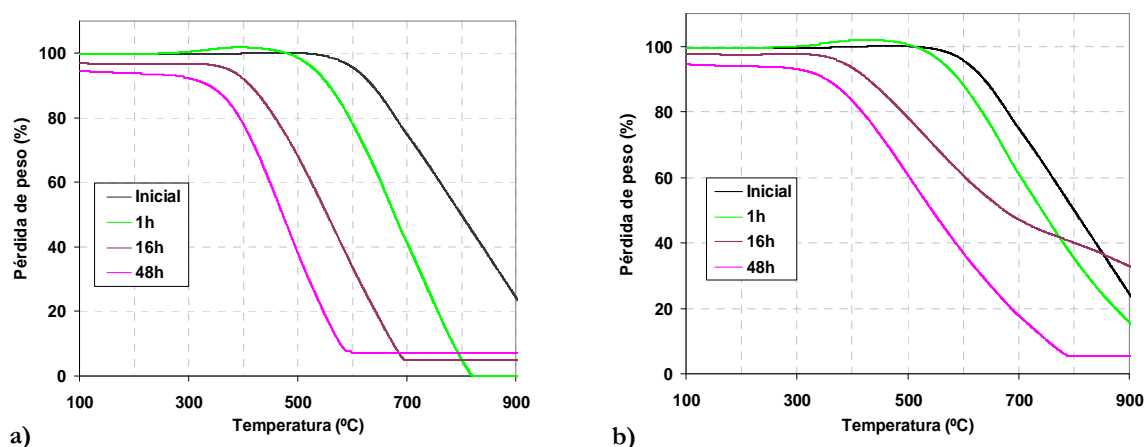


Figura 2.20.- Análisis termogravimétrico de los tres coques de partida (C1.5, C3.5 y C4.9) y del grafito.

Tabla II.4.- Temperaturas de descomposición de los coques iniciales sin moler.

	C1.5	C3.5	C4.9	Grafito
T ONSET (°C)	582	472	463	560

La Figura 2.21 muestra el análisis térmico del coque de recarburación C1.5 a diferentes tiempos de molienda molidos a 400 rpm (a) y 600 rpm (b). Se observa que cuanto mayor es el tiempo de molienda, antes se produce el inicio de la descomposición del coque estudiado.

**Figura 2.21.-** Termograma en aire del coque de recarburación C1.5 molido a 400 rpm (a) y a 600 rpm (b) a diferentes tiempos de molienda.

La Tabla II.5 muestra los resultados obtenidos tras el análisis termogravimétrico en aire del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm y a diferentes tiempos de molienda. Se observa que, a medida que aumenta el tiempo de molienda, la temperatura de inicio de descomposición de la muestra es menor. Por otro lado, si se comparan las dos velocidades estudiadas, se observa que para el caso de 600 rpm, los valores obtenidos en la temperatura de descomposición son menores que a velocidad más baja (400 rpm) y que a 48 h de molienda en ambos casos, la temperatura de inicio es la misma.

Tabla II.5.- Temperatura *ONSET* del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm para todos los tiempos de molienda estudiados.

	T <i>ONSET</i> (°C)						
Tiempos de molienda	1 h	2 h	4 h	8 h	16 h	32 h	48 h
C1.5-400	565	552	529	547	408	412	370
C1.5-600	539	522	507	477	390	373	370

j) Análisis elemental del coque de recarburación C1.5 molido

La Figura 2.22 recoge los resultados obtenidos en el análisis químico de los coques molidos del coque de recarburación C1.5 a diferentes tiempos, molido a 400 rpm (a) y molido a 600 rpm (b), incluyendo los valores de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. El primer aspecto claramente apreciable es que no hay variación importante de nitrógeno, azufre ni de hidrógeno para ninguno de los dos coques molidos tanto a 400 y 600 rpm. En ambos casos, se observa que a medida que aumenta el tiempo de molienda, el contenido en carbono va disminuyendo. Además, aumenta el contenido en oxígeno, debido a que cada vez, el coque se va volviendo “más reactivo” con el tiempo de molienda, teniendo más afinidad por este elemento. Prueba de ello, ha sido a la hora de abrir la vasija, momento en que el coque en contacto con el aire, provocaba una combustión espontánea en el interior de la vasija, y había que apagarlo o abrir las vasijas una vez finalizada la molienda y verter en su interior nitrógeno líquido en campana extractora. El contenido en oxígeno entre el coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm no presenta diferencias significativas entre ambos, indicando que la velocidad de molienda no influye en la composición química de los coques molidos.

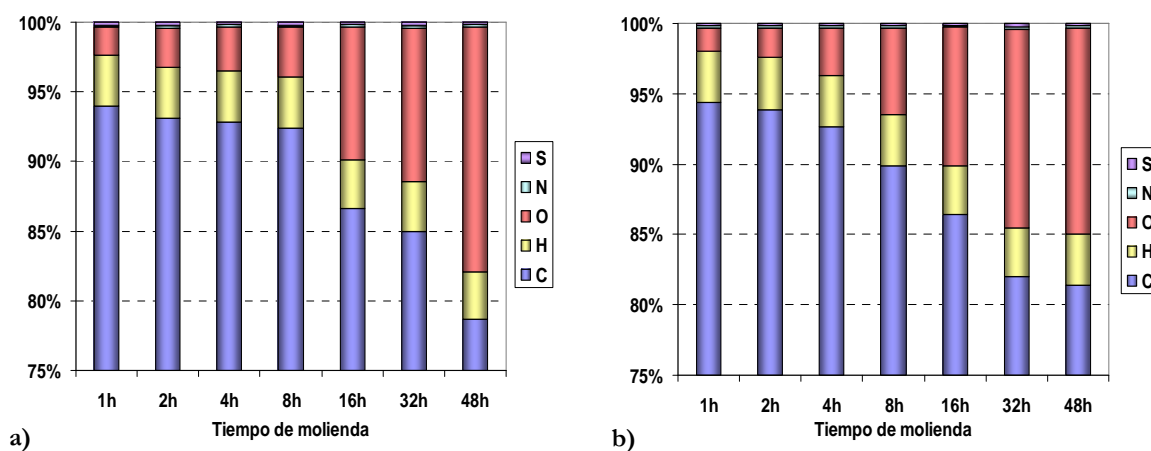


Figura 2.22.- Análisis químico de los polvos de coque de recarburación C1.5 molido a 400 rpm (a) y a 600 rpm (b) a diferentes tiempos.

En la Figura 2.23 se han representado las relaciones atómicas C/H (a) y C/O (b) del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm para todos los tiempos de molienda estudiados. En la Figura 2.23 (a) se observa que la variación de la relación C/H del coque de recarburación C1.5 molido a 400 y a 600 rpm, es casi la misma, disminuyendo más significativamente a partir de las 16 h de molienda hasta completar las 48 h de molienda. En la Figura 2.23 (b), se observa que la relación C/O va disminuyendo con el tiempo de molienda para ambas velocidades.

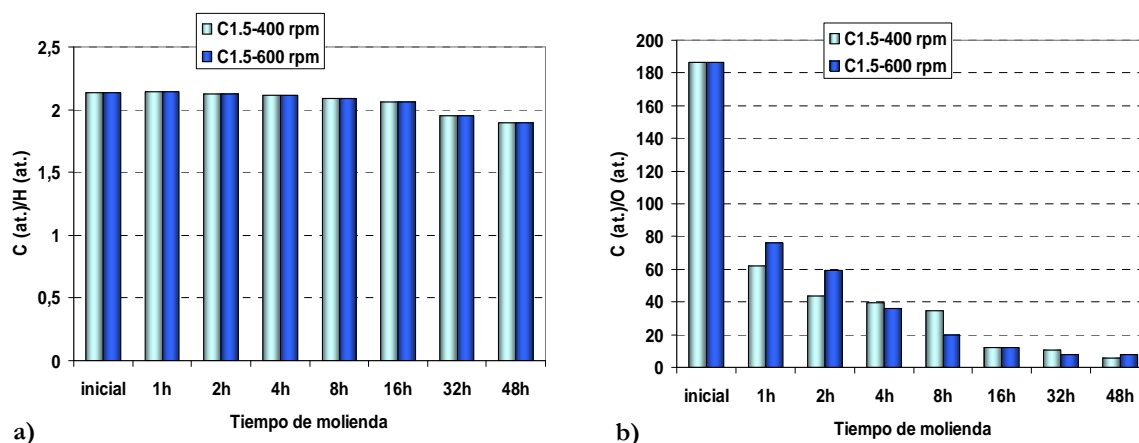


Figura 2.23.- Relaciones atómicas C/H (a) y C/O (b) de los polvos de coque de recarburación C1.5 molidos a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos.

2.3.2. COQUE REGULAR C3.5

a) Evaluación de la morfología estudiada mediante MEB del coque regular C3.5

Se han evaluado los cambios morfológicos en el coque regular C3.5 bajo dos condiciones de molienda, una a baja velocidad (400 rpm) y otra a alta velocidad (600 rpm). El coque regular C3.5 molido a 400 rpm tiene un comportamiento similar al coque de recarburación C1.5, tal y como se puede observar en la Figura 2.24 cuando se compara con las micrografías correspondientes a la Figura 2.6 y Figura 2.7. Las partículas presentan una morfología típica de partículas esféricas y redondeadas a bajos tiempos de molienda, observándose la aparición de aglomerados a medida que aumenta el tiempo de molienda. Los aglomerados formados presentan una morfología angular, típica de materiales frágiles. Para altos tiempos de molienda, aparecen partículas muy pequeñas aglomeradas a la superficie de las partículas más grandes, con una esfericidad media y muy angulares, llegando a una baja esfericidad y muy angulares cuando finaliza el proceso de molienda (48 h).

Si se aumenta la velocidad a 600 rpm (Figura 2.25) se observa que no se promueve tanto el fenómeno de la fractura frágil como la exfoliación. En cuanto a la morfología que presentan las partículas del coque regular molido a 600 rpm, es una morfología con una alta esfericidad y muy redondeadas para tiempos de molienda bajos y medios, y para altos tiempos de molienda, se puede apreciar una esfericidad media y angular. Si se comparan ambas velocidades, las partículas molidas a 600 rpm parecen más pequeñas que las molidas a 400 rpm, lo cual indica que el proceso de molienda es más efectivo para altas velocidades. Ambas velocidades tienen otro elemento en común, y es la presencia de partículas más pequeñas adheridas a partículas más grandes (Figura 2.25). Este fenómeno se observa claramente a partir de 16 h de molienda.

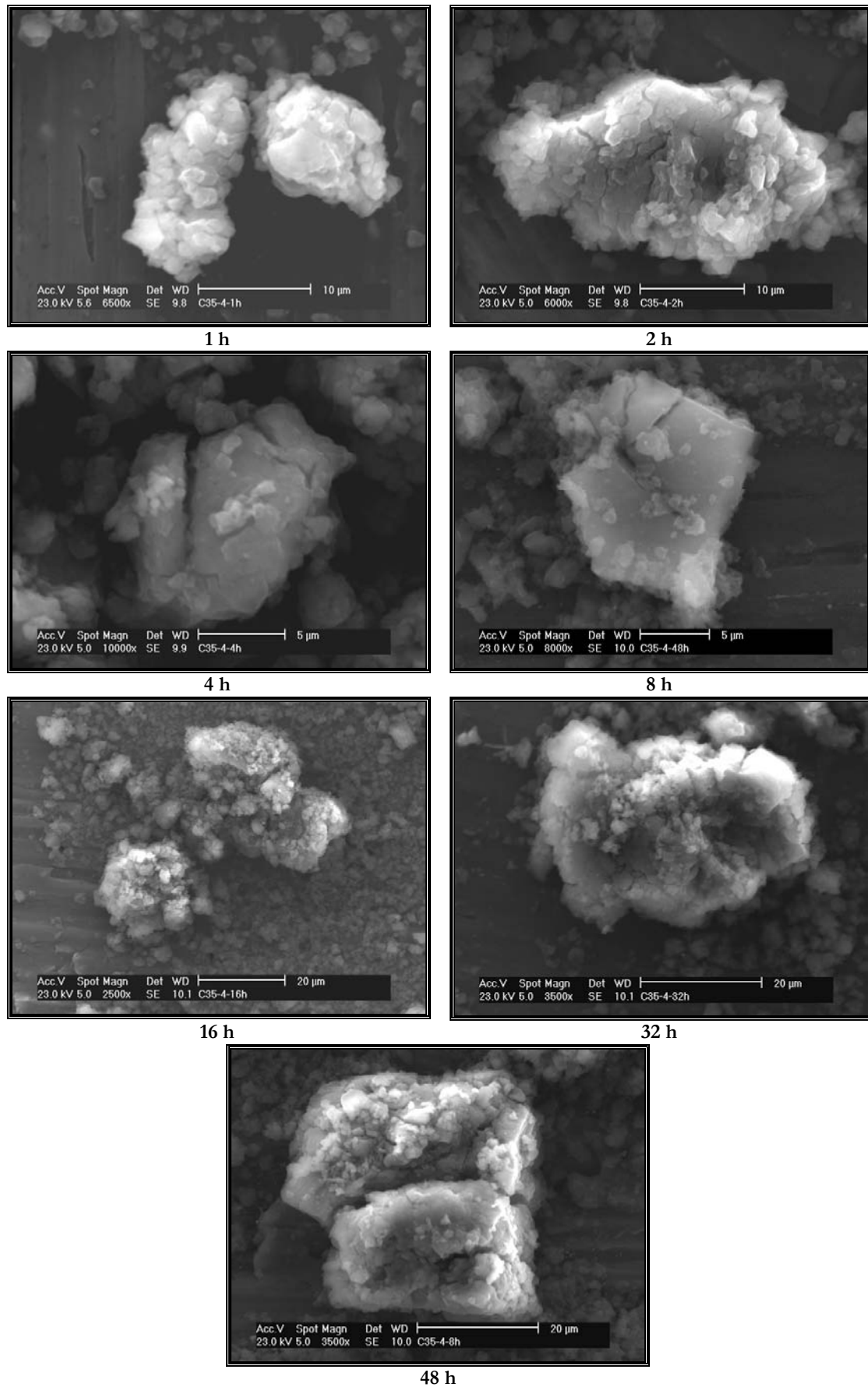


Figura 2.24.- Micrografías que muestran la evolución morfológica del coque regular C3.5 durante el proceso de molienda a 400 rpm de 1 a 48 h.

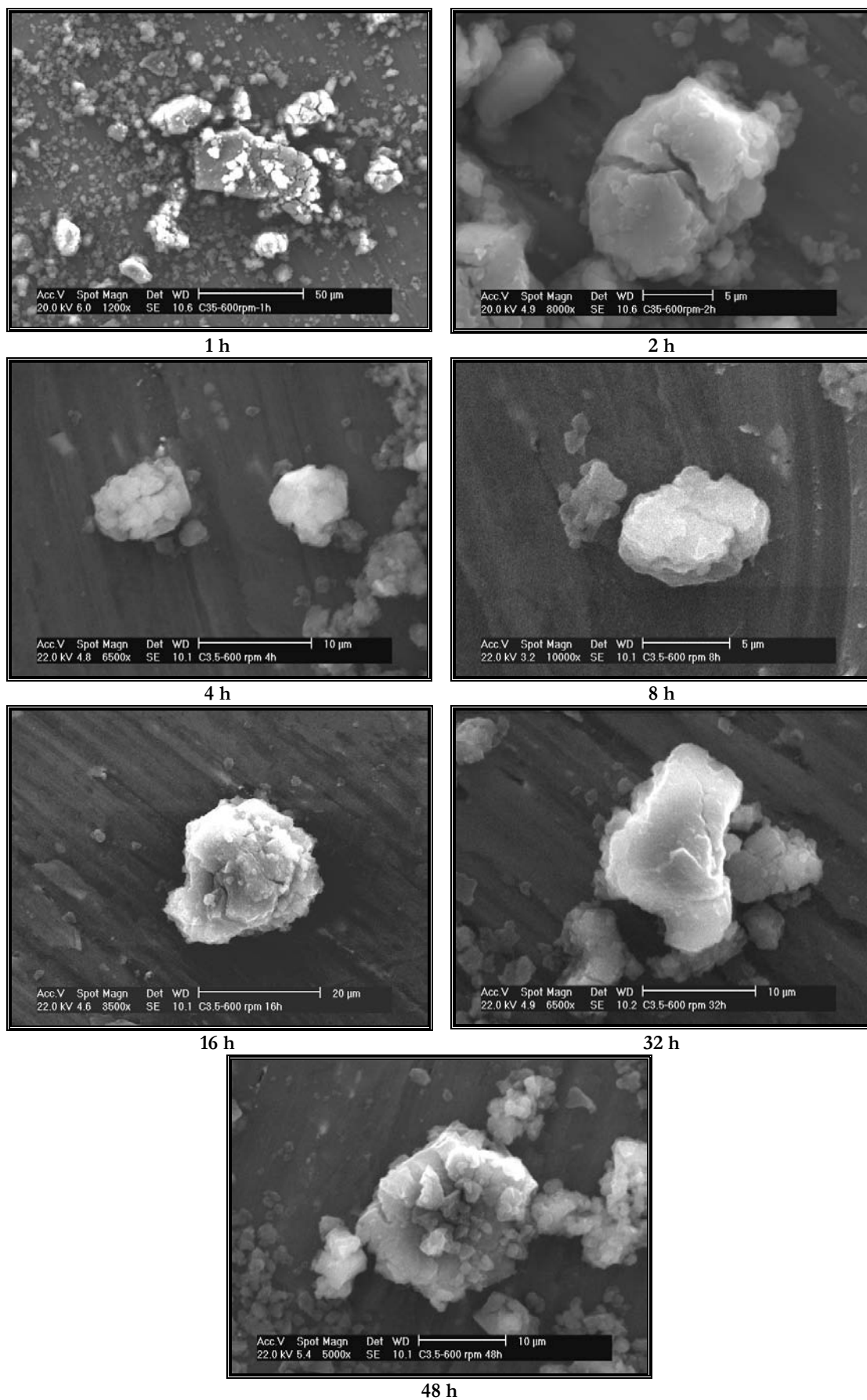


Figura 2.25.- Micrografías que muestran la evolución morfológica del coque regular C3.5 durante el proceso de molienda a 600 rpm de 1 a 48 h.

b) Difracción de Rayos X del coque regular C3.5

En la Figura 2.26 se muestra la evolución de los difractogramas del coque regular C3.5 inicial y a diferentes tiempos de molienda (1 h, 2 h, 16 h, 32 h y 48 h) cuando ha sido molido utilizando una velocidad de 400 rpm. Se muestra el difractograma de 20 a 35° debido a que en el coque de partida la señal inicial apreciable correspondía al ángulo 25,9° correspondiente al plano de difracción (002). Se observa en el patrón de difracción de Rayos X un único máximo correspondiente al plano de índices de Miller (002). Este máximo presenta una intensidad relativa baja y una cierta anchura, indicando la baja cristalinidad del coque de partida. Se observa que a partir de 2 h de molienda, el derivado carbonoso tiene una estructura completamente amorfa. En los difractogramas de las muestras molidas a 600 rpm no se aprecian diferencias respecto a los obtenidos para las muestras molidas a 400 rpm.

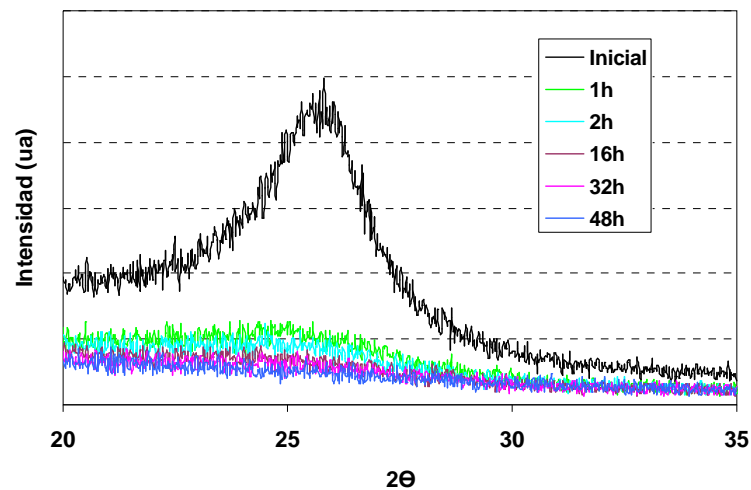


Figura 2.26.- Evolución de los difractogramas del coque regular C3.5 durante el proceso de molienda a 400 rpm.

c) Granulometría del coque regular C3.5

Parámetro D50 y tamaño medio de partícula D4,3

En la Figura 2.27 (a) se muestran los datos correspondientes al parámetro D50 del coque regular C3.5 para las condiciones de molienda de 400 y 600 rpm. Se observa que no presenta grandes variaciones granulométricas al ser molido a 400 rpm. Se puede observar como se produce un ligero aumento hasta las 4 h (18,2 μm) y a partir de este tiempo de molienda, se van produciendo pequeñas variaciones del valor de D50, en torno a 17 μm . A altos tiempos de molienda, se alcanza el valor mínimo del parámetro D50 (13,2 μm) después de 48 h. Sin embargo, a 600 rpm, sí que se observan dos efectos, el primero es una caída en el tamaño de partícula al poco tiempo de comenzar la molienda, a partir de las 2 h, mientras que para 48 h se observa un ligero aumento en el tamaño de partícula. Si se comparan ambas velocidades de

molienda, se observa que, en general, el coque regular C3.5 molido a 400 rpm, presenta valores de D50 muy similares para todos los tiempos de molienda. Sin embargo, el coque regular molido a 600 rpm, salvo para 1 y 2 h de molienda, en el resto de tiempos, los valores de D50 son inferiores respecto a los obtenidos a 400 rpm, salvo para 48 h que debido a la formación de aglomerados, el valor obtenido para el parámetro D50 ($19,9 \mu\text{m}$), es relativamente mayor tal y como se puede observar en la micrografía correspondiente a 48 h (Figura 2.25).

En la Figura 2.27 (b) se muestra el tamaño medio de partícula D4,3. En el coque regular C3.5 molido a 400 rpm va aumentando a medida que aumenta el tiempo de molienda hasta llegar a un valor de $34 \mu\text{m}$ después de 8 h de molienda. A partir de aquí va disminuyendo ligeramente hasta alcanzar un valor final de $26 \mu\text{m}$ a las 48 h de molienda. Para la velocidad de 600 rpm, en la evolución del D4,3 se observan tres comportamientos. A muy bajos tiempos de molienda (1 y 2 h), el tamaño medio de partícula no experimenta una variación considerable; a tiempos de molienda intermedios (4, 8 y 16 h), el tamaño medio de partícula disminuye hasta alcanzar un valor mínimo de $15 \mu\text{m}$; a altos tiempos de molienda, se observa un aumento de este parámetro hasta alcanzar valores de $30 \mu\text{m}$, sin llegar a alcanzar los valores iniciales. En general, se observa que el coque regular C3.5 molido a 400 rpm tiene un tamaño medio de partícula menor de $30 \mu\text{m}$ para todos los tiempos de molienda, y el molido a 600 rpm presenta tamaños medios de partícula diferentes en función del tiempo de molienda.

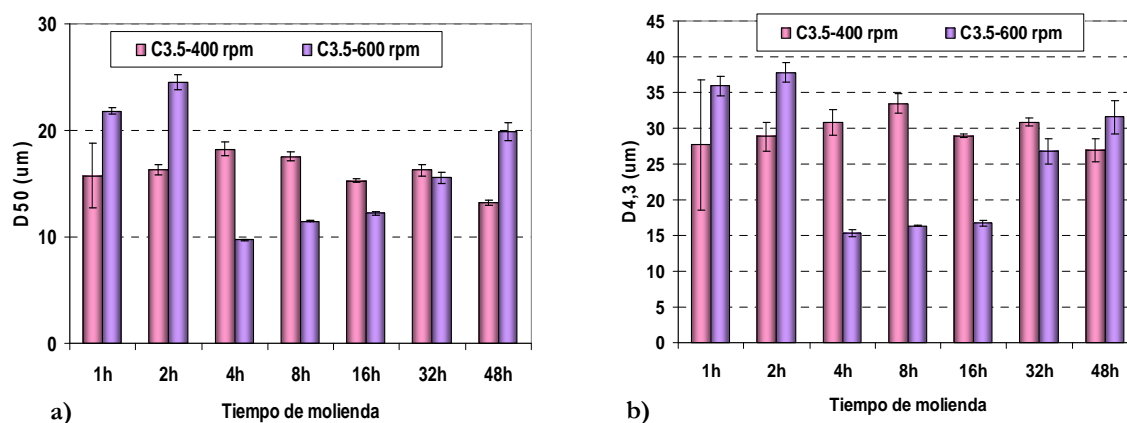


Figura 2.27.- Evolución de D50 (a) y de D4,3 (b) para el coque regular C3.5 molido a 400 y a 600 rpm.

Porcentaje de partículas inferiores a 40 μm

En la Figura 2.28 se observa que, para 400 rpm, existe uniformidad en los valores y que dicho porcentaje varía siempre entre 70-80%. Para el caso del coque regular C3.5 molido a 600 rpm, se observa una significativa variación en el porcentaje de partículas con tamaño inferior a 40 μm , apreciándose tres comportamientos diferentes. En primer lugar, un porcentaje cercano al 70% para las muestras molidas durante 1 y 2 h. Un segundo comportamiento, donde se observa un porcentaje del 90% para las muestras molidas a tiempos intermedios (4, 8 y 16 h). Este porcentaje puede ser comparado perfectamente con el grafito natural Ismaf, utilizado como material de referencia. Finalmente, a altos tiempos de molienda (32 y 48 h), el porcentaje de partículas alcanza un valor entre el 70 y el 80%.

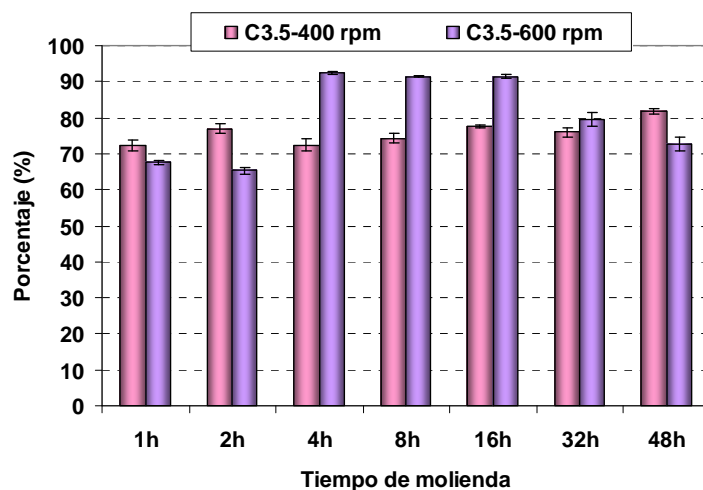


Figura 2.28.- Porcentaje de partículas menores de 40 μm para el coque regular C3.5 molido.

d) Área de la superficie específica del coque regular C3.5

En la Figura 2.29 se muestra la evolución de los valores del área de la superficie específica durante el proceso de molienda para las dos velocidades estudiadas. A 400 rpm se observa que este parámetro se mantiene prácticamente constante durante toda la molienda, observándose que el valor del área de la superficie específica experimenta un aumento brusco hasta alcanzar un valor máximo de 49 m^2/g cuando se alcanzan las 48 h. En el caso de 600 rpm, el valor máximo se alcanza a las 4 h de molienda (62 m^2/g), mientras que, para el resto de los tiempos, el área de la superficie específica se mantiene prácticamente constante en torno a un valor próximo a 8 m^2/g . En ambos casos, salvo las dos excepciones, presentan valores muy similares a los del material de referencia (grafito).

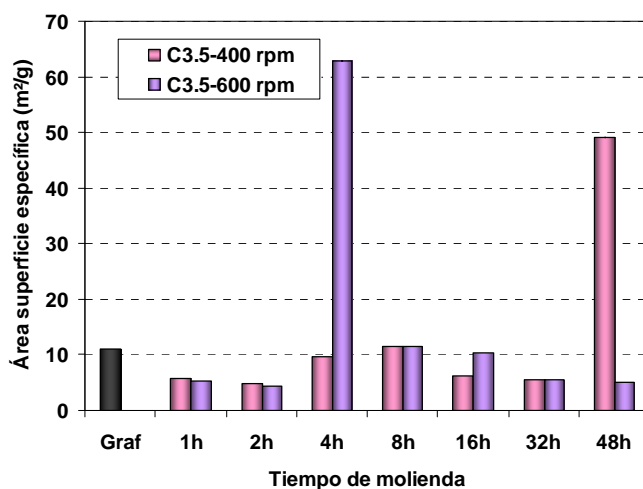


Figura 2.29.- Área de la superficie específica del coque regular C3.5 molido a 400 y 600 rpm a diferentes tiempos de molienda. Nota: Para 4 h molido a 600 rpm y para 48 h molido a 400 rpm, se observa que son datos anómalos pero la medida se ha repetido varias veces dándose para ambos casos siempre el mismo valor.

El volumen de microporos y el volumen total adsorbido, se han representado en la Figura 2.30 (a) y (b), respectivamente. Estos parámetros se han representado en función de la velocidad y del tiempo de molienda. El volumen de microporos tiene una tendencia muy similar a la observada en el área específica.

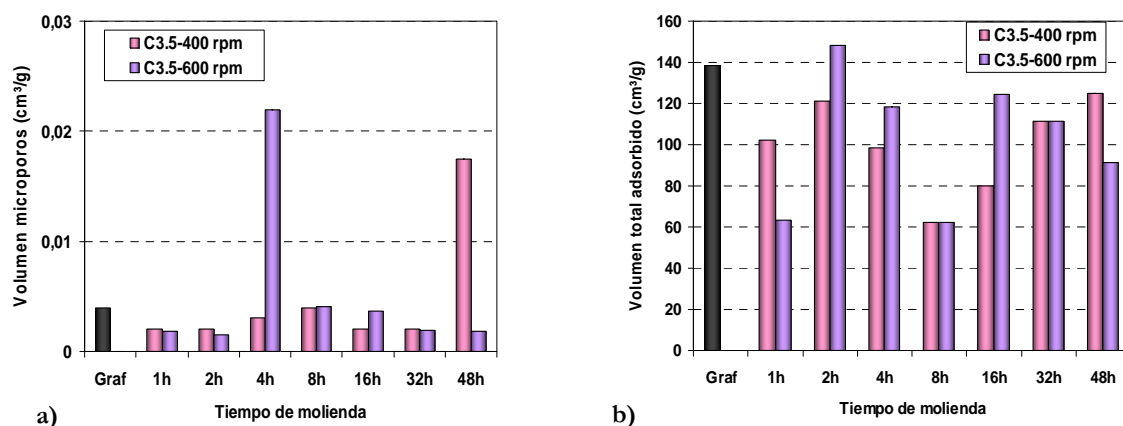


Figura 2.30.- Volumen de microporos (a) y volumen total adsorbido (b) del coque regular C3.5 molido a diferentes velocidades y tiempos de molienda.

e) Densidad al helio del coque regular C3.5

Los valores obtenidos de la densidad al helio de los polvos después de la molienda se muestran en la Figura 2.31. Se observa que, tanto para 400 como 600 rpm, los valores obtenidos son muy parecidos entre sí. Según aumenta el tiempo de molienda, se va produciendo un ligero aumento de la densidad, alcanzándose el mayor valor próximo a 1,5

g/cm^3 , al final del proceso de molienda. Los valores obtenidos para las dos velocidades de trabajo, son bastante más bajos que el valor obtenido para el grafito.

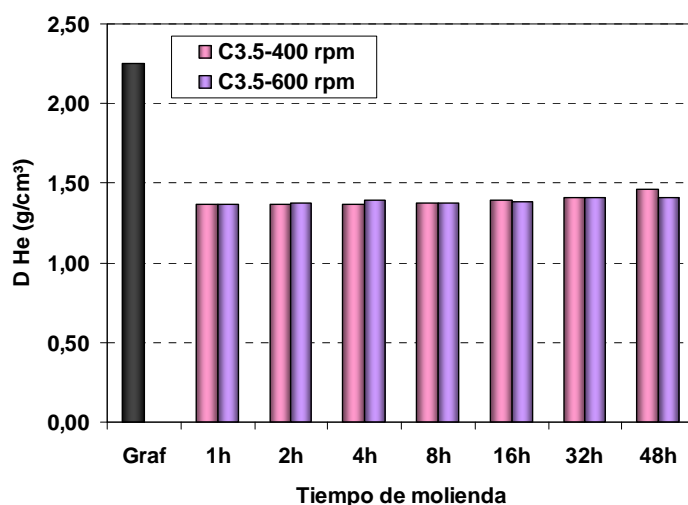


Figura 2.31.- Densidad al helio del coque regular C3.5 molido a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos de molienda.

f) Compresibilidad del coque regular C3.5

Tal y como se ha descrito en el apartado g) de la caracterización de coques molidos, se ha estudiado la evolución de la compresibilidad del coque regular C3.5 durante el proceso de molienda como se muestra en la Figura 2.32 (a). Las densidades en verde obtenidas para el coque regular C3.5 molido a 400 y a 600 rpm son muy homogéneas entre sí. Los polvos molidos más densos a 400 rpm son a 1, 4 y 32 h. A 48 h se observa una ligera disminución, con respecto al resto de muestras. Para la velocidad de 600 rpm, se aprecia una mayor igualdad de los datos obtenidos y ligeramente inferiores a los de 400 rpm. Como en el caso correspondiente a la densidad al helio (Figura 2.31), los coques molidos del coque regular C3.5 tanto a 400 como a 600 rpm, muestran valores inferiores al grafito. El comportamiento observado en cuanto a la compresibilidad es muy similar al observado en la densidad al helio.

Cuando se determina la densidad relativa en verde de los compactos, Figura 2.32 (b), el coque regular C3.5 proporciona compactos con densidades relativas cercanas al 100% (para 1 h de molienda a 400 rpm), siendo superiores al valor obtenido para el grafito. Respecto a la evolución de la densidad relativa para 600 rpm, se observa que se alcanza un valor mínimo del 79% a las 4 h. Para los otros tiempos de molienda estudiados los valores obtenidos se mantienen prácticamente constantes en torno a 90%. En la Figura 2.32 (b) se observa más claramente, que la densidad relativa es menor para la velocidad de molienda de 600 rpm durante todo el proceso de molienda, salvo para 2 h y 48 h (en mayor medida).

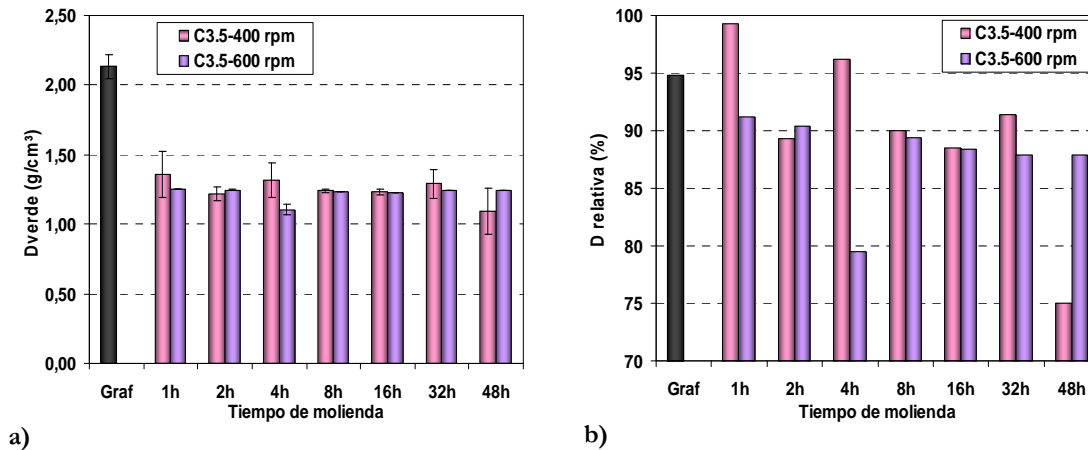


Figura 2.32.- Densidad en verde (a) y densidad relativa (b) del coque regular C3.5 molido a 400 y 600 rpm a diferentes tiempos de molienda y compactado mediante CIP.

g) Dureza Vickers del coque regular C3.5

La dureza de los compactos del coque regular molido a 400 y a 600 rpm a distintos tiempos de molienda, se muestra en la Figura 2.33. Se observa que la dureza del coque regular C3.5 aumenta con el tiempo de molienda. En la Figura 2.33 se observa en los compactos del coque regular C3.5 molidos a 400 rpm, un aumento con el tiempo de molienda, salvo en 4 y 16 h, donde disminuyen los valores de dureza. Para el caso del coque regular C3.5 molido a 600 rpm, se alcanzan valores máximos de dureza para 4 y 48 h de molienda (37 HV_{0,5}). Para el resto de las muestras, los valores son inferiores y muy constantes al valor de 33 HV_{0,5}, efecto que es más acusado a bajos tiempos de molienda. Las muestras molidas a 400 rpm presentan valores de dureza superiores al valor obtenido para el grafito.

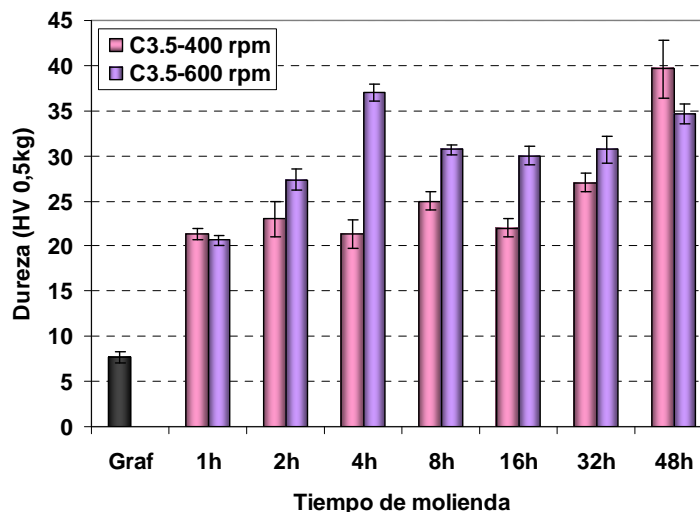


Figura 2.33.- Dureza de los compactos en verde fabricados con los polvos molidos de coque regular C3.5 molido a 400 y a 600 rpm a varios tiempos de molienda.

h) Dureza universal del coque regular C3.5

Se ha evaluado la dureza universal para el coque regular C3.5 y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.34. En el caso del coque regular molido a 400 rpm, la dureza va aumentando progresivamente con el tiempo de molienda, hasta alcanzar un valor de 174 N/mm² a 48 h. En el caso del coque molido a 600 rpm, los valores de dureza son ligeramente inferiores respecto a los de 400 rpm. Para las dos velocidades de molienda, se observa que los valores de dureza son siempre superiores a los del grafito.

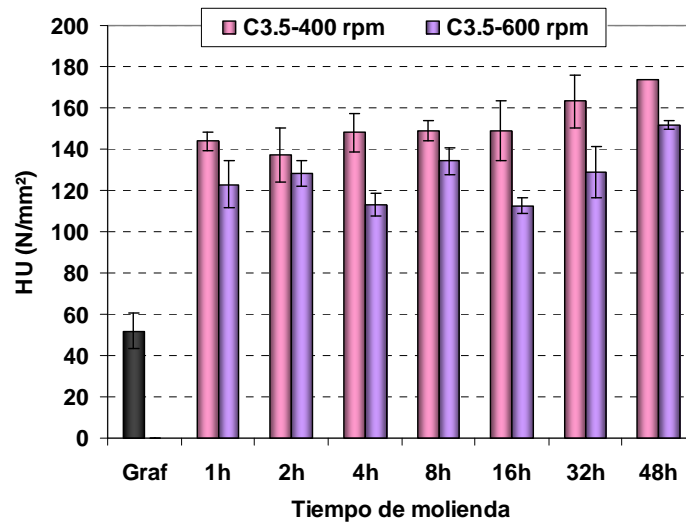


Figura 2.34.- Dureza universal del compacto en verde del coque regular C3.5 molido a 400 y 600 rpm a varios tiempos de molienda.

En la Figura 2.35 (a) se muestran los resultados obtenidos de energía absorbida durante la aplicación de la carga. En general, los valores son similares independientemente de la velocidad de molienda. Los valores experimentan ligeras variaciones en torno al valor medio experimental determinado de 0,05 N·mm. En la Figura 2.35 (b), correspondiente al cociente $W_{elástico}/W_{total}$, se observa que todos los valores están cercanos al 50%.

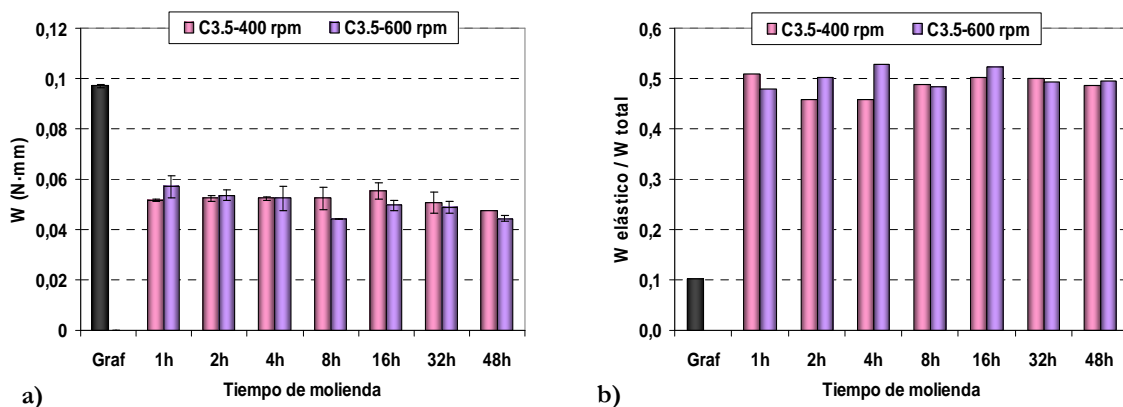


Figura 2.35.- Trabajo total (a) y $W_{elástico}/W_{total}$ (b) del compacto coque regular C3.5 molido a 400 y 600 rpm a diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 2.36 se observa la variación del módulo elástico en función del tiempo de molienda del coque regular C3.5 molido a 400 y 600 rpm. La tendencia general para el caso de 400 rpm es el aumento con el tiempo de molienda. Los valores determinados para 600 rpm son inferiores a los valores de 400 rpm. Comparando el módulo elástico en función de las dos velocidades, se observan valores diez veces superiores respecto al obtenido para el material de referencia.

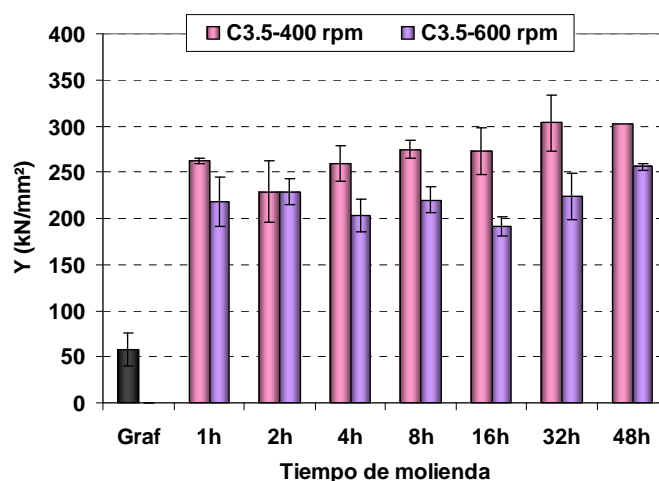


Figura 2.36.- Módulo elástico del compacto del coque regular C3.5 molido a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos de molienda.

i) Análisis termogravimétrico del coque regular C3.5

La Figura 2.37 muestra las curvas termogravimétricas resultantes del análisis térmico del coque regular C3.5 a diferentes tiempos de molienda molidos y bajo dos velocidades diferentes. Para ambas velocidades de molienda, se observa que la temperatura de descomposición es menor cuanto mayor es la velocidad de molienda, y por lo tanto, más energéticas son las condiciones de “activación” del coque regular C3.5.

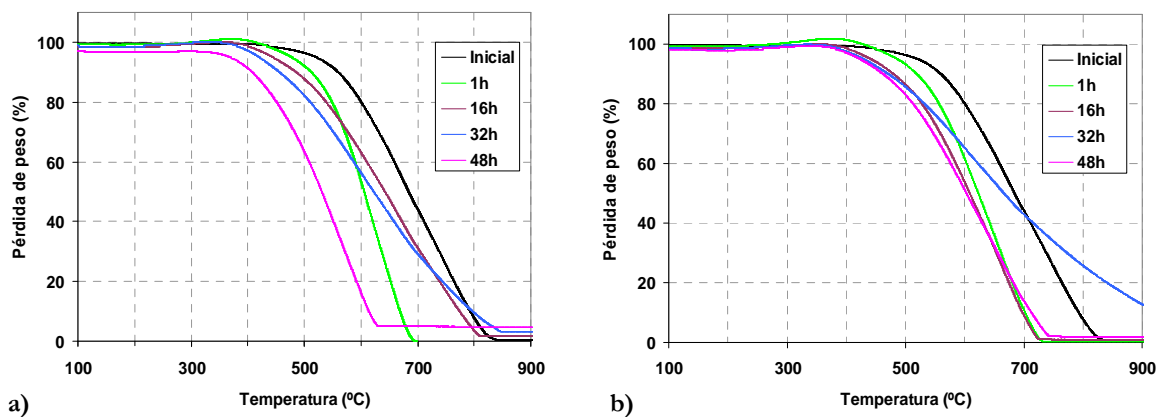


Figura 2.37.- Evolución de las curvas termogravimétricas realizadas en aire a 10 °C/min del coque regular C3.5 molido a 400 rpm (a) y a 600 rpm (b) a diferentes tiempos de molienda.

A partir de los termogramas se ha determinado la temperatura del *onset* para obtener la temperatura del inicio de descomposición de las muestras molidas para las dos velocidades estudiadas. La Tabla II.6 muestra las temperaturas de inicio de descomposición. Se observa que, a medida que aumenta el tiempo de molienda, la temperatura de descomposición de las muestras disminuye, exceptuando las muestras molidas durante 4 h (400 rpm) y 2 h (600 rpm) en las que se observa un ligero aumento. Por otro lado, si se comparan las dos velocidades estudiadas, se observa que para el caso de 600 rpm, los valores obtenidos en la temperatura de descomposición son ligeramente superiores a partir de 2 h y durante todo el proceso de molienda, comparados con las condiciones de 400 rpm.

Tabla II.6.- Temperatura *ONSET* del coque regular C3.5 molido a 400 y 600 rpm para todos los tiempos de molienda estudiados.

	T <i>ONSET</i> (°C)						
Tiempos de molienda (h)	1 h	2 h	4 h	8 h	16 h	32 h	48 h
C3.5-400	532	530	512	495	492	447	418
C3.5-600	525	544	528	517	492	473	465

j) Análisis elemental del coque regular C3.5 molido

La Figura 2.38 recoge los resultados obtenidos en el análisis químico composicional (C, H, O, N, S) del coque regular C3.5 a diferentes tiempos y a las dos velocidades estudiadas, 400 rpm (a) y 600 rpm (b). Se observa que para el caso del coque regular C3.5 molido a 400 rpm, el contenido en carbono va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de molienda. Para el caso del coque regular C3.5 molido a 600 rpm, a primera vista, tiene un comportamiento similar a 400 rpm, la disminución progresiva del contenido en carbono con el tiempo de molienda. No obstante, existe una excepción a 4 h, donde se observa un aumento en el contenido en carbono próximo al 2%. Por otro lado, el contenido en hidrógeno se mantiene constante durante toda la molienda para las dos velocidades de trabajo. Además, se observa como existe un aumento en el contenido atómico en oxígeno, debido a que cada vez, el coque se va volviendo más reactivo con el tiempo de molienda y el medio de molienda utilizado. El contenido en oxígeno para el coque regular C3.5 molido a 400 rpm (a) es mayor que para el caso de la molienda a 600 rpm (b). La evolución del contenido de N y S se mantiene constante durante todo el proceso de molienda.

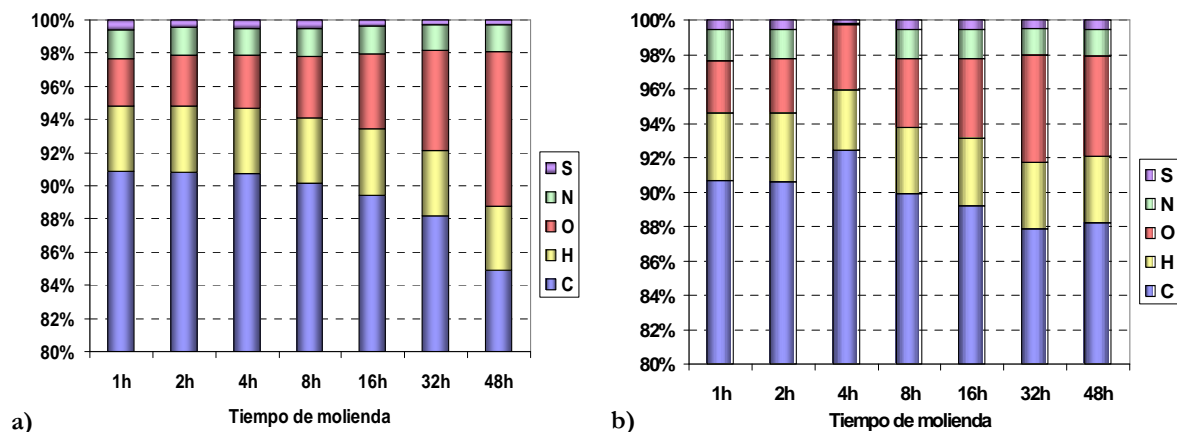


Figura 2.38.- Análisis químico de los polvos de coque regular C3.5 molidos a 400 (a) y a 600 (b) rpm a diferentes tiempos de molienda.

Por otro lado, en la Figura 2.39 se han representado las relaciones atómicas C/H (a) y C/O (b) del coque regular C3.5 molido tanto a 400 (a) y a 600 rpm (b) para todos los tiempos de molienda estudiados. Para el caso de 400 rpm, la relación atómica C/H (Figura 2.39 (a)) experimenta una disminución progresiva durante el proceso de molienda. Para el caso de 600 rpm, el comportamiento es muy similar, excepto para 4 h, donde se produce el mayor aumento de la relación atómica C/H. En la Figura 2.39 (b), se observa que la relación C/O va disminuyendo con el tiempo de molienda hasta alcanzar un valor cercano a cero tras finalizar la molienda (48 h) para 400 rpm, mientras que a 600 rpm se produce un ligero aumento.

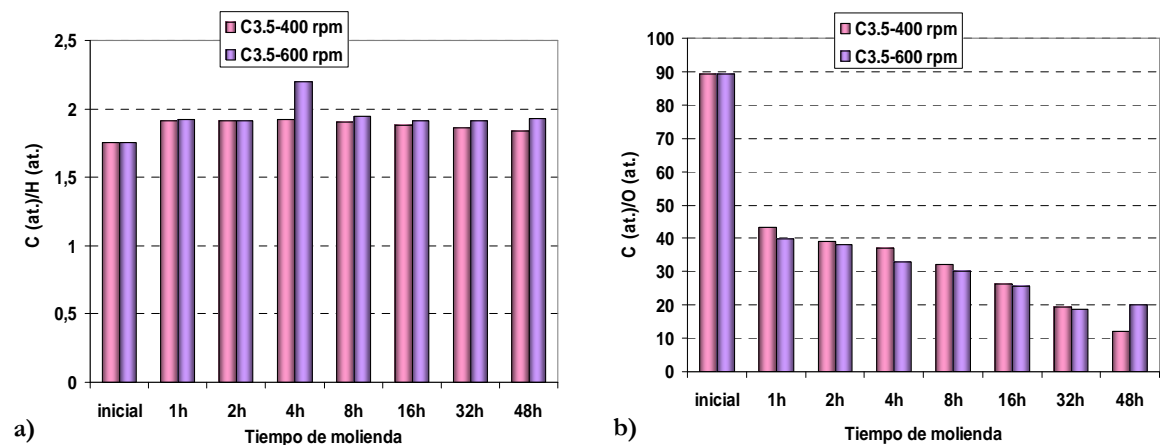


Figura 2.39.- Relaciones atómicas C/H (a) y C/O (b) de los polvos de coque regular C3.5 molidos a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos de molienda.

2.3.3. COQUE COMBUSTIBLE C4.9

a) Evolución de la morfología estudiada mediante MEB del coque combustible C4.9

El coque combustible C4.9 molido a baja velocidad (400 rpm) (Figura 2.40) presenta partículas con baja esfericidad y angulares, con bordes poco redondeados, observándose la presencia de grietas intraparticulares (sin que en muchos casos llegue a producirse rotura completa). Este comportamiento pudiera estar relacionado con una menor dureza y fragilidad de este coque, y por consiguiente, presenta una mayor ductilidad de este derivado carbonoso. A medida que aumenta el tiempo de molienda, se observa la presencia de partículas más pequeñas adheridas a la superficie de las partículas de mayor tamaño.

Para el caso del coque combustible C4.9 molido a 600 rpm, se observa en las micrografías de la Figura 2.41 que la morfología de las partículas no es tan redondeada como para el caso de 400 rpm, siendo más angulares. Por otro lado, el tamaño de las partículas molidas a 600 rpm es más pequeño que el de las partículas molidas a 400 rpm. También se observan partículas muy pequeñas que forman aglomerados en la superficie de partículas más grandes. De manera análoga a las muestras molidas a 400 rpm, se pueden observar grietas intraparticulares, fenómeno que es más evidente a altos tiempos de molienda.

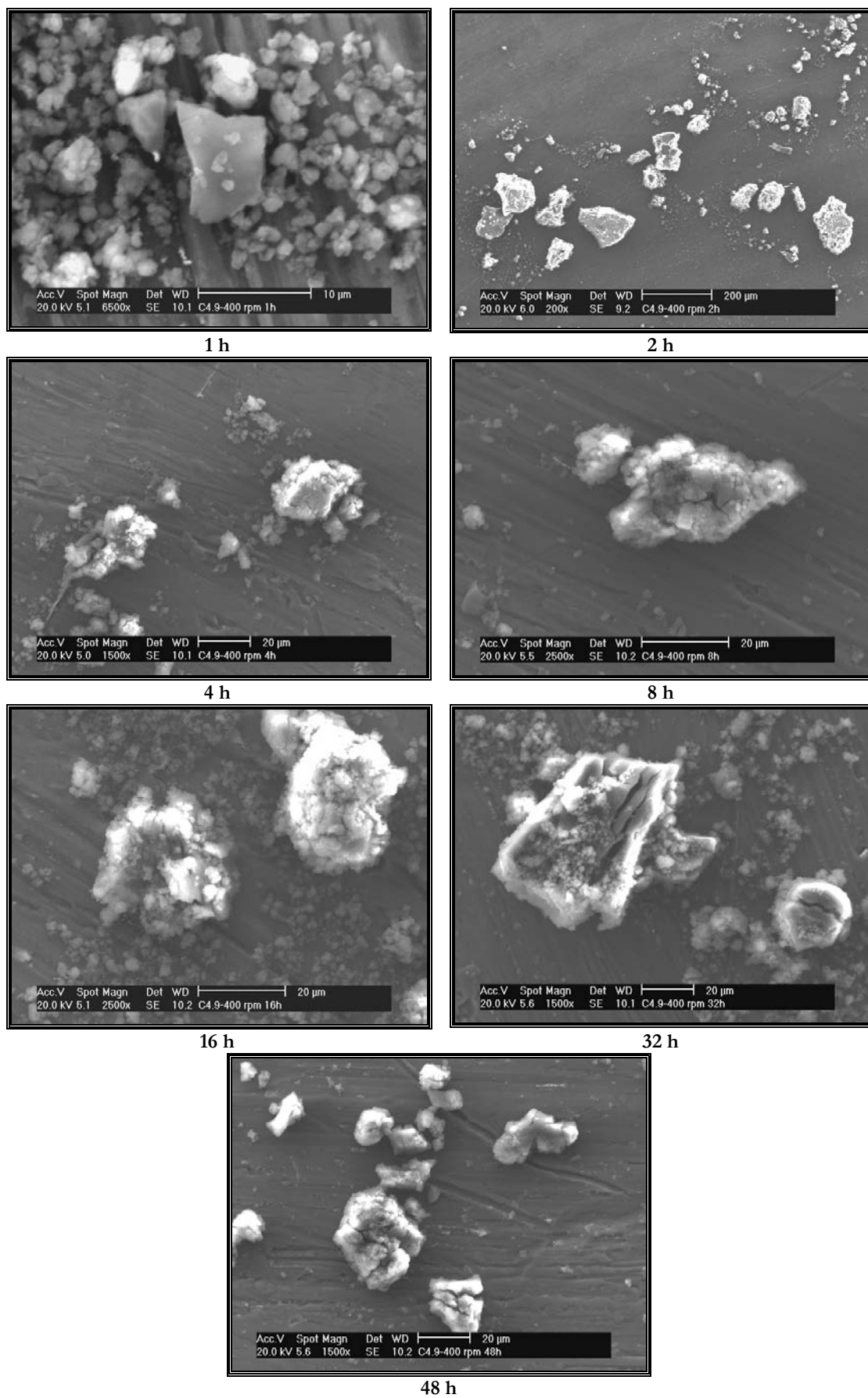


Figura 2.40.- Morfología de la evolución de los polvos molidos del coque combustible C4.9 durante el proceso de molienda a 400 rpm de 1 a 48 h.

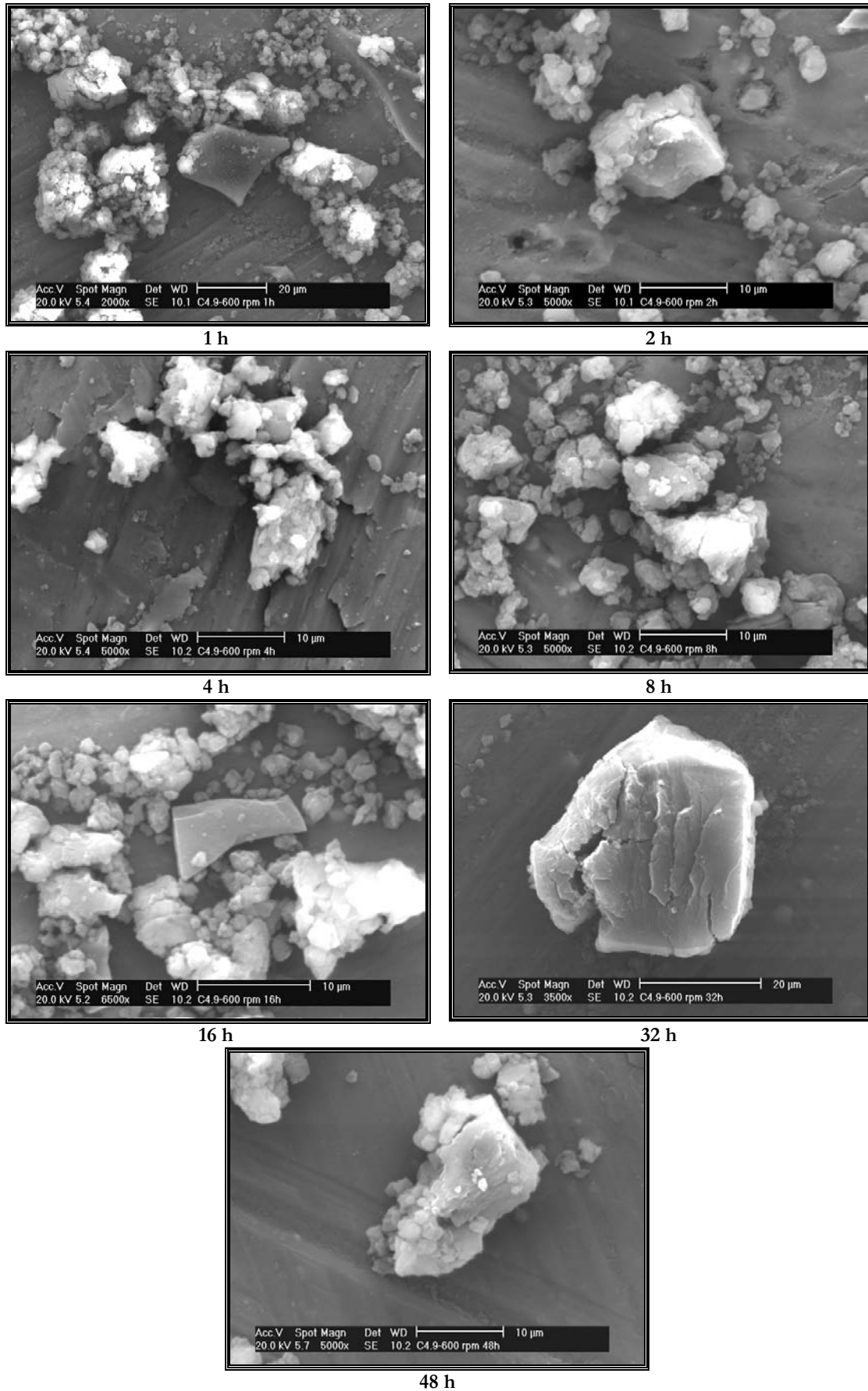


Figura 2.41.- Morfología de la evolución de los polvos molidos del coque combustible C4.9 durante el proceso de molienda a 600 rpm de 1 a 48 h.

b) Difracción de Rayos X del coque combustible C4.9

En la Figura 2.42 se muestra la evolución de los patrones de difracción de Rayos X del coque combustible C4.9 inicial y durante el proceso de molienda a diferentes tiempos (1, 2, 16, 32 y 48 h). Se puede observar que el patrón de difracción del coque de partida presenta un único máximo de difracción a $25,9^\circ$ que se corresponde con la reflexión del plano de índices de Miller (002). Este máximo presenta una baja intensidad absoluta y una apreciable anchura indicando la baja cristalinidad de la muestra de partida. A partir de observa que a partir de 1 h de molienda y hasta el final del proceso, los patrones de difracción de los derivados carbonosos, no presentan ningún máximo de difracción. Esto es indicativo de que el derivado carbonoso adquiere una estructura completamente amorfa desde bajos tiempos de molienda. La evolución de los patrones de difracción de las muestras molidas a 600 rpm no muestra diferencias respecto a las muestras molidas a 400 rpm.

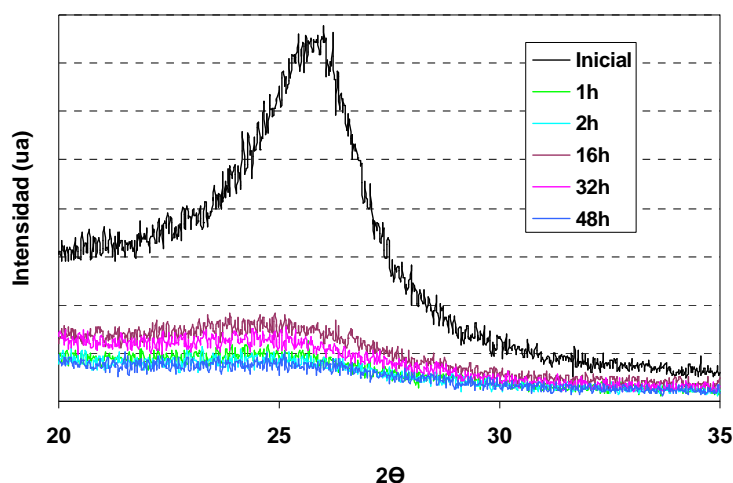


Figura 2.42.- Evolución de los difractogramas del coque combustible C4.9 durante el proceso de molienda a 400 rpm.

c) Granulometría del coque combustible C4.9

Parámetro D50 y tamaño medio de partícula D4,3

En la Figura 2.43 (a) se representan los datos del parámetro D50 correspondientes al coque combustible C4.9 molido a 400 y a 600 rpm. En primer lugar, lo más evidente y lo más significativo es que el coque combustible molido a 400 rpm presenta un mayor tamaño de D50 que el coque combustible molido a 600 rpm. A 600 rpm se observan dos efectos, un aumento del tamaño según se varían las horas de molienda hasta llegar a 8 h y a partir de este momento, se produce una ligera caída en dicho tamaño.

En la Figura 2.43 (b) se han representado los resultados obtenidos del tamaño medio de partícula. Se observa que en general, el tamaño medio para el coque combustible molido a 400 rpm se encuentra próximo a 50 μm , salvo en las muestras después de 2 y 32 h de molienda. Sin embargo, para el caso del coque combustible molido a 600 rpm, el tamaño medio de partícula es siempre inferior y su valor oscila alrededor de 20 μm .

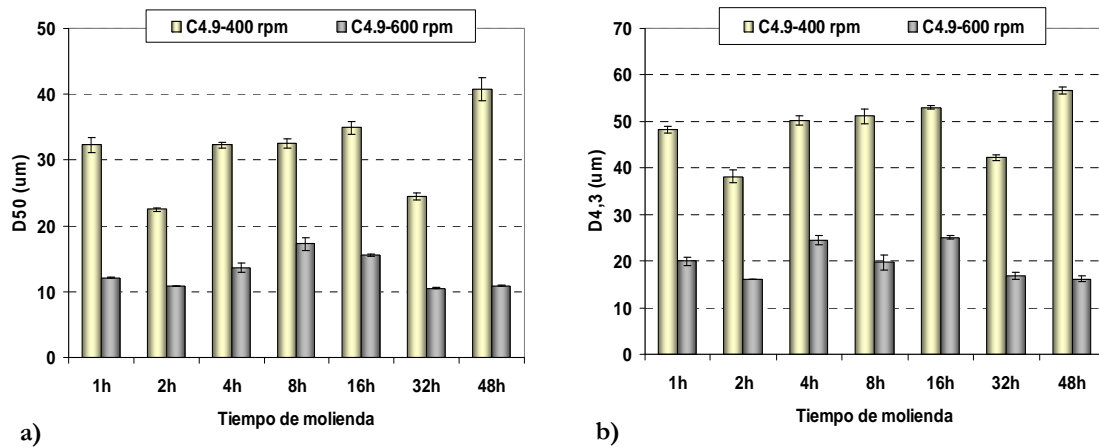


Figura 2.43.- Parámetro D50 (a) y tamaño medio de partícula D4,3 (b) del coque combustible C4.9 molido a 400 y 600 rpm a diferentes tiempos de molienda.

Porcentaje de partículas inferiores a 40 μm

En la Figura 2.44 se muestra la variación del porcentaje de partículas para el coque combustible C4.9 durante el proceso de molienda. Se observa que para 400 rpm, el porcentaje de partículas inferiores a 40 μm es menor que para el caso del coque combustible molido a 600 rpm. Al emplear 400 rpm, el mayor porcentaje se alcanza a las 2 h y a las 32 h. Si se emplean velocidades de molienda altas (600 rpm), los mayores porcentajes se alcanzan a tiempos bajos (1 y 2 h) y a tiempos altos (32 y 48 h).

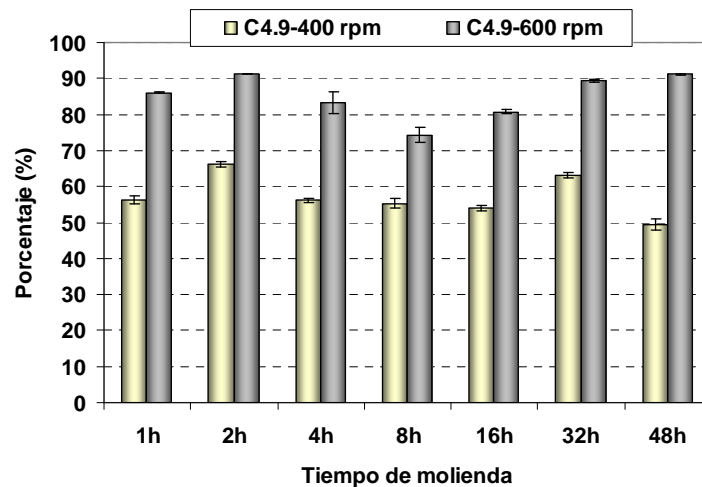


Figura 2.44.- Porcentaje de partículas menores de 40 μm para el coque combustible C4.9 molido.

d) Área de la superficie específica del coque combustible C4.9

Los valores del área de la superficie específica se muestran en la Figura 2.45, indicando una tendencia a la alza, en general, con el tiempo de molienda, aunque existen dos excepciones para 400 rpm, que son para 4 y 8 h, donde se produce un aumento considerable del área de la superficie específica. Para 600 rpm, al alcanzar tiempos altos de molienda, se consiguen valores de área de la superficie específica próximos al valor obtenido del grafito.

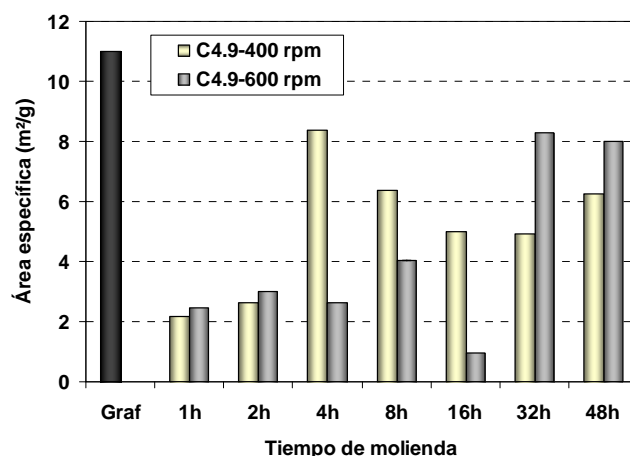


Figura 2.45.- Área de la superficie específica del coque combustible C4.9 molido a 400 y 600 rpm a diferentes tiempos de molienda.

El volumen de microporos y el volumen total adsorbido se han representado en la Figura 2.46, (a) y (b) respectivamente. En la Figura 2.46 (a) se observa que el volumen de microporos aumenta de manera generalizada con el paso del tiempo, sobre todo a partir de 8 h. Asimismo, se puede observar cómo el volumen de microporos es mayor a 400 que a 600 rpm. En la Figura 2.46 (b) se observa que el volumen adsorbido permanece prácticamente constante a medida que avanza el tiempo de molienda, siendo ligeramente superior bajo las condiciones de 600 rpm.

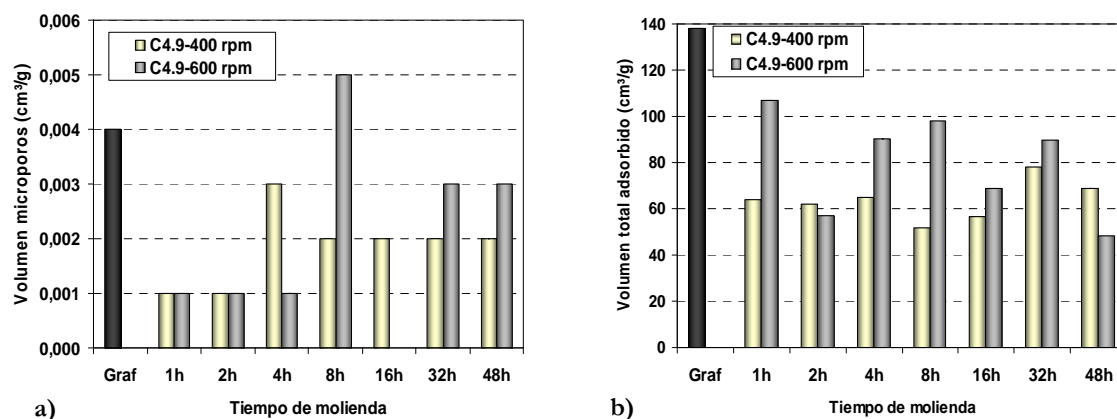


Figura 2.46.- Volumen de microporos (a) y volumen total adsorbido (b) del coque combustible C4.9 molido a diferentes velocidades y tiempos de molienda.

e) Densidad al helio del coque combustible C4.9

La evolución de los valores de la densidad al helio de los polvos del coque combustible C4.9 durante la molienda se muestra en la Figura 2.47. Como se puede observar no existen diferencias significativas entre las dos velocidades de trabajo empleadas (400 y 600 rpm).

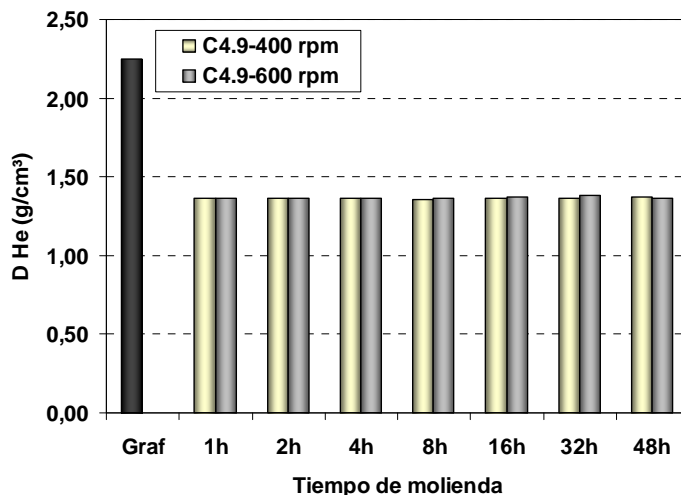


Figura 2.47.- Densidad al helio del coque combustible C4.9 molido a 400 y 600 rpm a diferentes tiempos de molienda.

f) Compresibilidad del coque combustible C4.9

Los datos de densidad en verde y de densidad relativa en verde de los compactos del coque combustible C4.9 se muestran en la Figura 2.48 (a) y (b), respectivamente. Los valores de la densidad en verde (Figura 2.48 (a)) son siempre inferiores al valor obtenido para el grafito como referencia y no se aprecian diferencias significativas entre ambas velocidades de molienda. Así, el coque combustible C4.9 proporciona densidades entre 93 y 94% cercanas al valor obtenido para el grafito (Figura 2.48 (b)). Lo más significativo es que los mayores porcentajes se alcanzan a 1 h a 600 rpm y 2 h a 400 rpm, aunque no se observan grandes diferencias. La tendencia general para 600 rpm es la disminución de la densidad relativa con el tiempo de molienda. Para 400 rpm, esa tendencia no es tan clara, ya que al cabo de 8 h de molienda se produce un aumento y después empieza a decaer hasta el final del proceso de molienda.

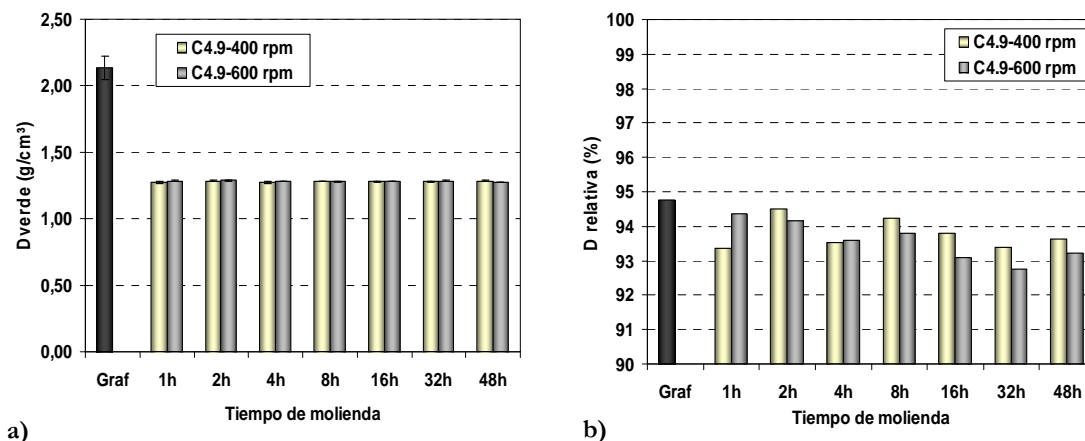


Figura 2.48.- Densidad en verde (a) y densidad relativa (b) de los compactos en verde del coque combustible C4.9 a 400 y a 600 rpm molido a diferentes tiempos.

g) Dureza Vickers del coque combustible C4.9

En los compactos se midió la dureza Vickers mediante el ensayo de dureza $HV_{0.5}$ para el coque combustible C4.9 y los resultados se muestran en la Figura 2.49. Para el caso de los polvos molidos a 400 rpm, se observa una tendencia generalizada, agrupada en tres bloques (1-2 h, 4-8 h, y 16-32-48 h). Entre 1 y 2 h la dureza disminuye, alcanzándose un valor de 25 $HV_{0.5}$. A tiempos intermedios de molienda se produce un aumento de la dureza hasta valores de 40 $HV_{0.5}$. Finalmente, a altos tiempos de molienda el valor de dureza medido es del orden de 45 $HV_{0.5}$. En el caso de 600 rpm, los valores de dureza son mayores respecto a 400 rpm a bajos tiempos de molienda. Los valores de dureza Vickers para 600 rpm tienen dos tendencias, una a bajos tiempos de molienda (1-2 h) en los que se alcanza un valor próximo a 39 $HV_{0.5}$; mientras que a intermedios y altos tiempos de molienda, el valor de dureza es prácticamente constante y próximo a 30 $HV_{0.5}$.

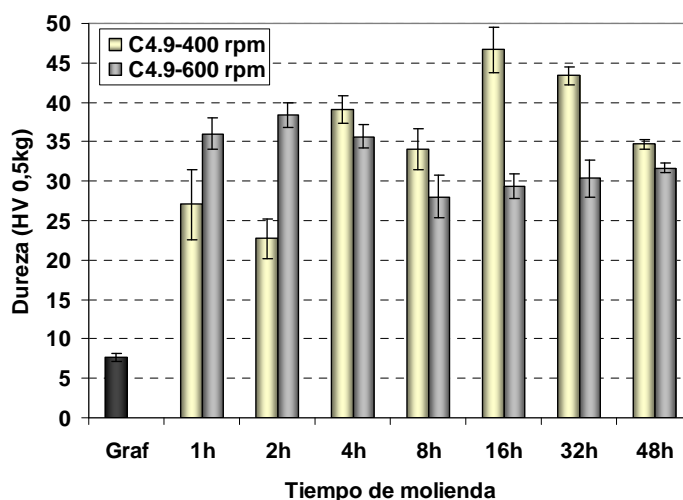


Figura 2.49.- Dureza de los compactos en verde fabricados con los polvos molidos de coque combustible C4.9 molido a 400 y a 600 rpm a varios tiempos de molienda.

h) Dureza universal del coque combustible C4.9

La dureza universal para el coque combustible C4.9 se muestra en la Figura 2.50. Para las dos velocidades de molienda, se observa que los valores de dureza son muy superiores al del grafito. En el caso del coque combustible molido a 400 rpm, la dureza experimenta un mínimo a las 4 h de molienda. A partir de este momento aumenta y permanece constante hasta las 48 h. Para el coque combustible molido a 600 rpm, destaca el máximo valor de dureza alcanzando 4 h.

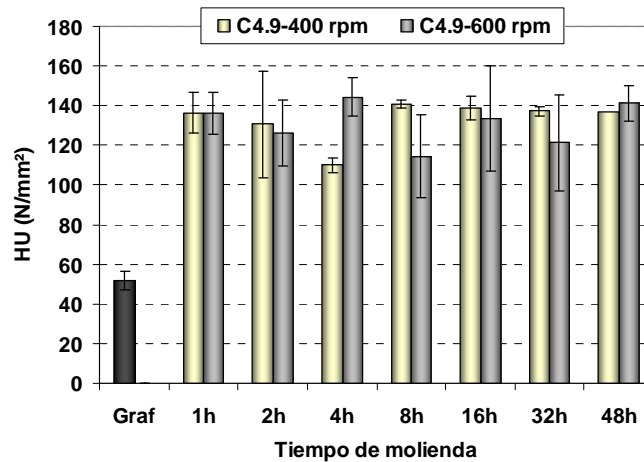


Figura 2.50.- Dureza universal del compacto del coque combustible C4.9 molido a 400 y 600 rpm a varios tiempos de molienda.

En la Figura 2.51 (a) se muestran los resultados obtenidos de energía absorbida durante y después la aplicación de la carga. En general, los valores obtenidos para el coque combustible molido a 600 rpm, son ligeramente superiores al molido a 400 rpm. En la Figura 2.51 (b) se ha representado el cociente entre $W_{elástico}/W_{total}$ del coque combustible C4.9, observándose que dicho cociente permanece prácticamente constante a medida que avanza el tiempo de molienda siendo ligeramente superior para 400 rpm (salvo a 32 h, donde se alcanza un valor máximo de 0,533).

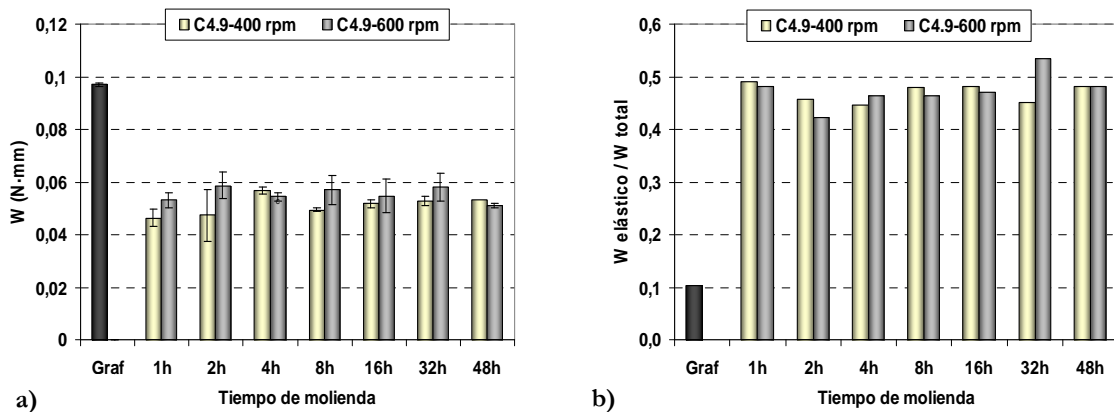


Figura 2.51.- Trabajo total (a) y $W_{elástico}/W_{total}$ (b) del compacto del coque combustible C4.9 molido a 400 y 600 rpm a diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 2.52 se observa la variación del módulo elástico en función del tiempo de molienda del coque combustible C4.9 molido a 400 y 600 rpm. Como se puede observar a 400 rpm, el módulo elástico permanece prácticamente constante durante el proceso de molienda respecto al valor de $3,5 \text{ kN/mm}^2$. Este comportamiento es similar a las muestras molidas a 600 rpm, donde el valor obtenido medio es igual a $3,5 \text{ kN/mm}^2$ para todos los tiempos de molienda.

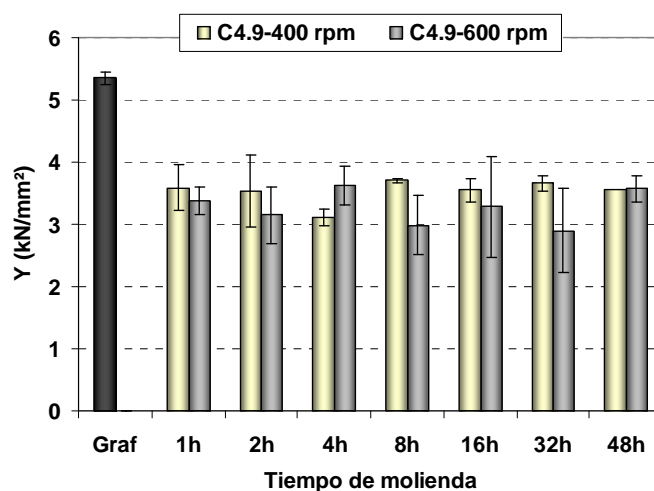


Figura 2.52.- Módulo elástico del compacto del coque combustible C4.9 molido a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos de molienda.

i) Análisis termogravimétrico del coque combustible C4.9

La Figura 2.53 muestra las curvas termogravimétricas del coque combustible C4.9 a diferentes tiempos de molienda molidos a 400 y 600 rpm, respectivamente. Se ha determinado la temperatura de descomposición de las muestras molidas. Se observa que dicha temperatura es menor cuanto mayor es la velocidad de molienda, excepto para 48 h. A 400 rpm después del ensayo queda un residuo para el caso de 4, 8 y 48 h, mientras que el coque combustible C4.9 inicial se ha quemado totalmente. A 600 rpm queda un residuo sólido final para 4 y 8 h, mientras que para 48 h y para el coque inicial no queda residuo alguno tras finalizar el ensayo.

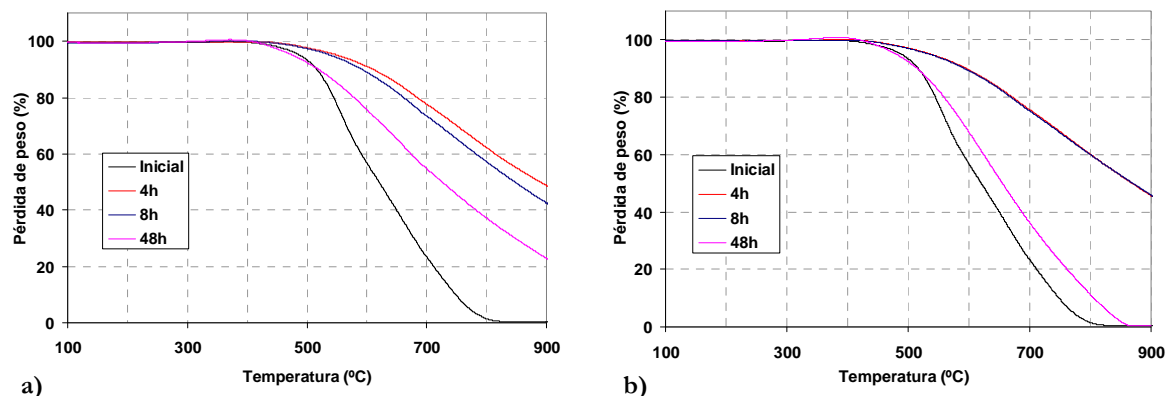


Figura 2.53.- Termograma en aire del coque combustible C4.9 molido a 400 rpm (a) y a 600 rpm (b) a diferentes tiempos de molienda.

La Tabla II.7 muestra los resultados obtenidos tras el análisis termogravimétrico en aire del coque combustible C4.9 molido a 400 y a 600 rpm y a diferentes tiempos de molienda. Se observa, que a medida que aumenta el tiempo de molienda, la temperatura de descomposición de la muestra es menor.

Tabla II.7.- Temperatura *ONSET* del coque combustible C4.9 molido a 400 y 600 rpm para todos los tiempos de molienda estudiados.

	T <i>ONSET</i> (°C)						
Tiempos de molienda	1 h	2 h	4 h	8 h	16 h	32 h	48 h
C4.9-400	473	497	552	538	486	538	500
C4.9-600	500	545	539	540	530	527	517

j) Análisis elemental del coque combustible C4.9

La Figura 2.54 recoge los resultados obtenidos en el análisis químico de los coques molidos del coque combustible C4.9 a diferentes tiempos y a 400 rpm (a) y 600 rpm (b), incluyendo los valores de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre. Se observa que para ambas velocidades de molienda, el valor de contenido en carbono permanece prácticamente constante en un valor aproximado del 85% a lo largo de todo el tiempo de molienda. Este hecho también se repite para el resto de los contenidos en otros elementos (H, O, N, y S), donde se observa una constancia a lo largo de la molienda y para las dos velocidades de estudio (400 y 600 rpm).

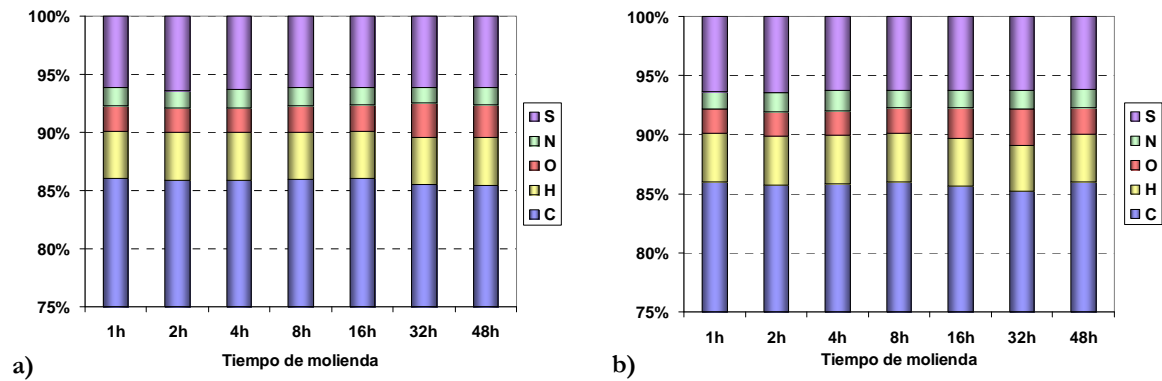


Figura 2.54.- Análisis químico de los polvos de coque combustible C4.9 molidos a 400 (a) y a 600 (b) rpm a diferentes tiempos de molienda.

Por otro lado, en la Figura 2.55 se muestran las relaciones atómicas C/H (a) y C/O (b) del coque combustible C4.9 molido a 400 y a 600 rpm para todos los tiempos de molienda estudiados. Se observa en la Figura 2.55 (a) que la relación atómica C/H para el caso de 400 rpm, se produce un aumento al cabo de 1 h de molienda y se mantiene prácticamente constante hasta finalizar todo el proceso de molienda. Para el caso de 600 rpm, el comportamiento es muy similar, excepto en 16 y 32 h, donde se produce un ligero aumento y una disminución al cabo de 48 h, manteniendo el mismo valor que en el resto de las horas. En la Figura 2.55 (b), para 400 rpm se observa que la relación C/O disminuye con el tiempo de molienda hasta alcanzar los valores menores al finalizar el proceso de molienda (48 h) para 400 rpm. A 600 rpm el comportamiento es similar a 400 rpm, excepto en 48 h, que experimenta un aumento en la relación C/O.

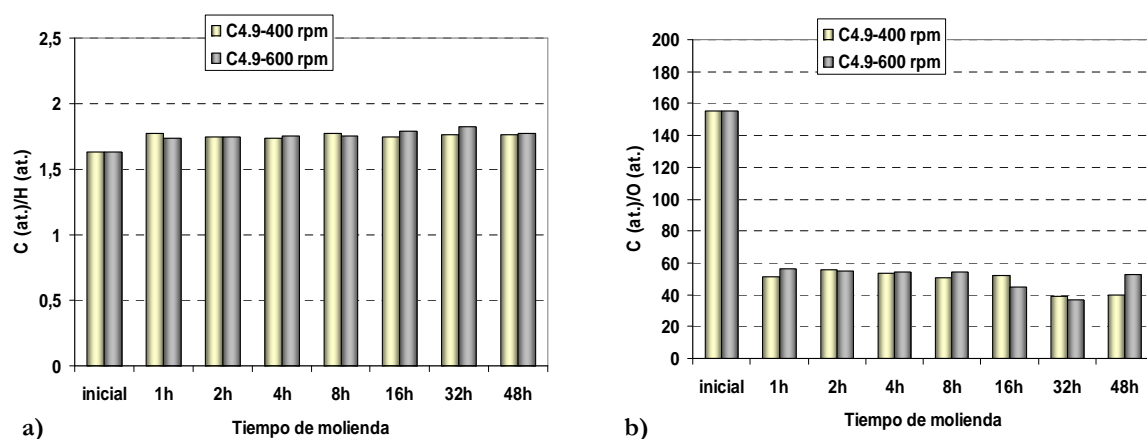


Figura 2.55.- Relaciones atómicas C/H (a) y C/O (b) de los polvos de coque combustible C4.9 molidos a 400 y a 600 rpm a diferentes tiempos de molienda.

2.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

2.4.1. COQUE DE RECARBURACIÓN C1.5

El proceso de molienda de cualquier material, y en particular del coque de recarburación C1.5, puede producir dos efectos básicos: la amorfización de la estructura y la disminución del tamaño de partícula. En lo referente a la amorfización, únicamente se necesitan 2 h de molienda de alta energía para llegar a la completa amorfización del coque. El coque, considerado como un material cerámico, experimenta una rápida amorfización a bajos tiempos de molienda, comportamiento similar a otros materiales cerámicos^{9,10}. El coque de recarburación C1.5 inicial muestra un único máximo de difracción en el difractograma de Rayos X, el correspondiente al plano (002) (Figura 2.9). Esto es debido a la estructura planar que presenta. Como consecuencia del proceso de molienda, la intensidad relativa del plano (002) sufre una disminución debida a la distorsión de la estructura planar del coque, disminución del tamaño de partícula y amorfización. Estos resultados son similares a los descritos en trabajos anteriores^{44,58}. Sin embargo, comparando el comportamiento del coque de recarburación con otros materiales carbonosos como el grafito natural, más blando y estructuralmente muy cristalino, los efectos de la molienda son diferentes. Diversos estudios realizados sobre la molienda del grafito natural a diferentes tiempos, prueban que el grafito natural no se amorfiza^{41,42}.

Analizando la evolución de la morfología de las partículas del coque de recarburación molido a 400 rpm (Figura 2.7), se observa una transición desde partículas muy globulares (de 1 a 8 h) hasta partículas angulares, a partir de 16 h de molienda y hasta completar el proceso total de molienda (48 h). Además, a tiempos altos la morfología tiende a ser plana, como se ha visto en algunos trabajos encontrados en la literatura⁴⁴. Debido a la naturaleza cerámica del coque de recarburación C1.5, éste es muy frágil; las partículas se van fracturando obteniéndose partículas más planas y alargadas que originan finalmente partículas angulares.

Al estudiar la evolución de la morfología de las partículas tanto a 400 como a 600 rpm (Figura 2.7 y Figura 2.8) no se observan diferencias muy significativas. No obstante, se aprecia que a mayor velocidad de trabajo la molienda es más efectiva, con lo cual se incrementan los efectos de la fractura que originan bordes más pronunciados y partículas más angulosas.

Además de la morfología de las partículas es muy importante su tamaño. Se ha observado que éste disminuye considerablemente en la primera hora de molienda. Esta disminución es muy

rápida, pasando de 800 μm del coque de recarburación C1.5 de partida a partículas cuyo tamaño máximo está cercano a 25 μm . El coque al ser un material duro y frágil, en los primeros instantes del proceso de molienda es cuando se produce una disminución del tamaño de partícula muy acusada^{1,39}.

El dato del tamaño de partícula obtenido mediante difracción láser es contrastado con el tamaño observado mediante MEB, siendo esta técnica una buena herramienta para corroborar el tamaño. Hay que tener en cuenta que al realizar medidas mediante la técnica de difracción láser, se pueden tener problemas de aglomeración durante la medida del tamaño de partícula.

En lo referente a la evolución del tamaño de partícula, un aumento de la velocidad de molienda provoca una disminución en el parámetro D50 (Figura 2.10 (a)) debido a que a mayor velocidad, se genera una mayor energía, provocando mayores impactos entre polvos lo cual se traduce en una mayor rotura de las partículas. El aumento del tiempo de molienda para 600 rpm consigue disminuir el parámetro D50, pasando de 10 a 5 μm . Este comportamiento es típico y se contrasta con los datos encontrados en numerosos estudios^{1,5}, donde las partículas de los polvos que se muelen se convierten en partículas más pequeñas con el tiempo.

La influencia de la velocidad de molienda sobre el parámetro D50, se puede trasladar también al tamaño medio de partícula (D4,3) y al porcentaje inferior a 40 μm , es decir, el aumento de la velocidad de molienda (400 a 600 rpm), disminuye los parámetros D50 y D4,3 (Figura 2.10, (a) y (b), respectivamente) y aumenta el porcentaje de partículas inferiores a 40 μm (Figura 2.11), porque el hecho de aumentar la velocidad hace disminuir más acusadamente el tamaño de partícula y se obtienen partículas más finas. Así el tamaño medio disminuye y, consecuentemente, el porcentaje de partículas inferior a 40 μm aumenta.

El efecto del tiempo de molienda sobre el parámetro D50 es muy claro (Figura 2.10 (a)). Sin embargo, para D4,3 (Figura 2.10 (b)) y para el porcentaje de partículas inferiores a 40 μm (Figura 2.11), parece aumentar debido a la formación de aglomerados durante el proceso experimental. Para explicar este hecho, en la Figura 2.56 se muestran los datos obtenidos de la frecuencia relativa (a) y frecuencia acumulada (b) de las distribuciones granulométricas del coque de recarburación C1.5 molido durante 1 y 32 h a 600 rpm, donde se observa

claramente la formación o no de aglomerados. Se observa en la Figura 2.56 (a) que el coque de recarburación C1.5 molido durante 1 h presenta solo un máximo correspondiente a 12,2 μm . Sin embargo, el coque de recarburación C1.5 molido 32 h presenta dos máximos, uno que corresponde a 3,1 μm y otro a 30,5 μm . Esto significa que en el caso de las 32 h de molienda se han formado aglomerados durante la medida del tamaño mediante difracción láser, a pesar de emplear un agente dispersante para evitar la formación de aglomerados. Así se puede justificar que a medida que transcurre la molienda, se obtienen cada vez polvos más finos. Esto se ha demostrado con el parámetro D50, que cada vez es más pequeño a medida que aumenta la molienda, como se ve en la Figura 2.10 (a) y Figura 2.56 (b), donde el tamaño de partícula para el que se tiene el 50% de la distribución granulométrica disminuye. Sin embargo, en el parámetro D4,3 no se observa una disminución del tamaño medio de partícula debido a que se están formando aglomerados (partículas más gruesas), como se ve en la Figura 2.10 (b) y Figura 2.56 (a).

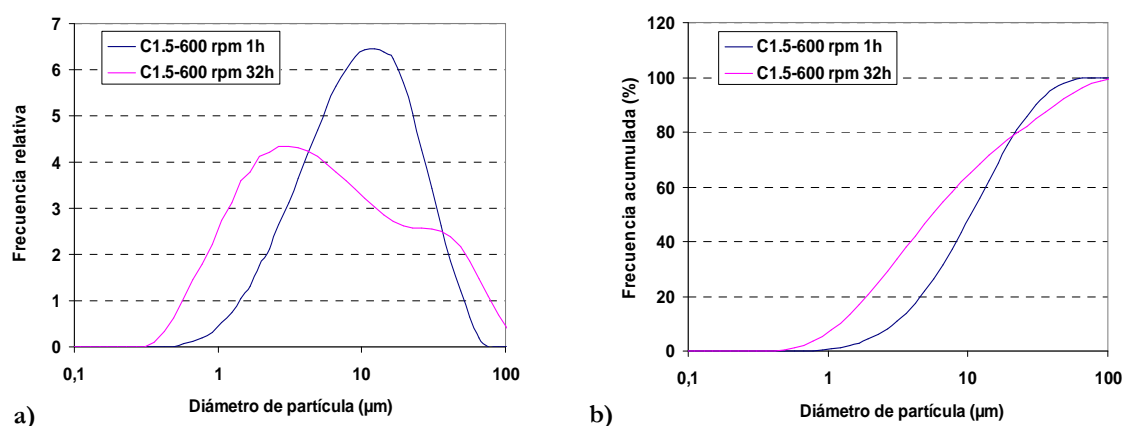


Figura 2.56.- Curvas granulométricas correspondientes a la frecuencia relativa (a) y acumulada (b) del coque de recarburación C1.5 molido durante 1 y 32 h a 600 rpm.

La formación de aglomerados puede estar relacionada con la estructura del derivado carbonoso. En el caso del coque de recarburación C1.5, éste presenta una composición baja en heteroátomos y alta en núcleos aromáticos. Es muy probable que durante la molienda, se estén rompiendo las moléculas, generándose cargas positivas y negativas en la estructura. Dichas cargas tienden a atraerse, debido al efecto electrostático, formándose los aglomerados que aparecen a altos tiempos de molienda.

Esta elevada “activación” se puede relacionar con la alta reactividad del coque de recarburación C1.5 cuando se abre la vasija. Posiblemente se están formando radicales libres muy reactivos, con mucha tendencia a reaccionar con el oxígeno y como consecuencia de ello,

se crean numerosos centros activos, tal y como se ha visto en otros trabajos anteriores⁴³. Estos centros activos pueden actuar electrostáticamente para formar aglomerados. La formación de estos centros activos también debe estar relacionada con las cadenas laterales adyacentes a los anillos aromáticos, y no en estos en concreto³². La relación C/H (Figura 2.23 (a)) apenas varía, lo que implica escasa pérdida de carbono, aunque algo se quema, y como aspecto importante a destacar es la alta absorción de oxígeno (Figura 2.23 (b)), donde la relación C/O va disminuyendo según avanza el proceso de molienda, es decir, aumenta el contenido en oxígeno, debido a la formación de centros activos. Esto reafirma que los centros activos que se forman están relacionados con el oxígeno y no con el hidrógeno, nitrógeno ni azufre (Figura 2.22).

Como se ha indicado anteriormente, el parámetro D50 cae con el tiempo de molienda por la formación de partículas más finas, lo cual se traduce en un aumento del área de la superficie específica (Figura 2.12), sobre todo para 16 h y hasta el final del proceso. Esto está también relacionado con las curvas granulométricas de la Figura 2.56. Al aumentar el tiempo de molienda, la morfología de las partículas cambia, pasando de morfologías globulares a morfologías planas y angulosas, lo que se refleja muy claramente en el área de la superficie específica (dos órdenes de magnitud cuando el tamaño de partícula apenas sufre variación). El aumento del área de la superficie específica provoca un aumento de la reactividad y por otro lado, se produce también un aumento en el contenido de oxígeno con el tiempo de molienda. Los valores del área de la superficie específica llegan a alcanzar los 500 m²/g, similares a los obtenidos en la molienda de grafito para obtener grafito nanoestructural⁵⁹.

Esta tendencia es similar en el volumen de microporos y en el volumen total adsorbido (Figura 2.13). La molienda promueve la presencia de una mayor cantidad de microporos, es decir, está relacionado con una estructura “más abierta”. Los microporos existentes en el interior de las partículas quedan al descubierto debido a los choques entre partícula-partícula y partícula-bola. Al tener en el interior menos cantidad de microporos, la densidad de la partícula aumenta. Este comportamiento se ve reflejado en los valores de densidad al helio que aumentan con el tiempo de molienda (Figura 2.14).

La densidad en verde (Figura 2.15 (a)) disminuye con el tiempo de molienda debido a que la compresibilidad es menor. Este hecho es consecuencia de que al aumentar el tiempo de molienda se van formando polvos cada vez más finos, con una morfología más alargada y con

una mayor área superficial lo que conlleva un peor índice de empaquetamiento. La suma de todos estos efectos, junto con la dureza intrínseca del coque, provoca que la compactación sea peor. El hecho de que las distribuciones granulométricas sean cada vez más anchas (para tiempos de molienda altos (Figura 2.15 (b)) podría indicar una mejor compactación de las partículas, pero este efecto parece menor que el de las partículas angulosas, sobre todo debido a que las partículas mayores en realidad son partículas aglomeradas.

En el grafito, al ser un material más blando, la compactación se realiza con mayor facilidad que en el coque, que es un material más duro. Así, la densidad relativa del grafito está próxima al 95%, mientras que la densidad del coque de recarburación C1.5 es inferior al 80%.

Cuando la densidad de estos materiales es baja resulta imposible evaluar propiedades mecánicas. Los materiales molidos durante 16, 32 y 48 h, al compactar, proporcionan unas densidades relativas inferiores al 65% (Figura 2.15 (b)). Por ello no son capaces de soportar las cargas aplicadas durante las medidas de dureza (5 N). En los materiales que se puede medir (1 a 8 h), aunque hay variaciones de dureza, sólo hay paralelismo claro entre la densidad y la dureza en el coque de recarburación C1.5 cuando la velocidad es 600 rpm (Figura 2.16). Esto es un fenómeno típico de materiales muy porosos, incluso aunque sean compactos en verde. Aunque es obvio, la dureza del coque es mayor que la del grafito. Además, hay equivalencia entre la dureza Vickers y la dureza universal (Figura 2.16 y Figura 2.17). Esto es lógico, dado que son medidas similares, que emplean para su cuantificación la carga y la huella, y se pueden medir simultáneamente.

La medida de dureza Vickers de los coques molidos a 400 rpm no tiene el mismo comportamiento, posiblemente porque las variaciones de la densidad son menores. Se puede apreciar un aumento de dureza, aunque es muy atrevido hablar de endurecimiento por deformación en este tipo de materiales. Un análisis detallado de las propiedades mecánicas medidas (dureza universal, Figura 2.17, trabajo absorbido, Figura 2.18, y módulo elástico, Figura 2.19), no apoya el modelo de endurecimiento. Se está trabajando con compactos en verde, de bajas propiedades mecánicas, donde la variabilidad es importante, y en general no se ven fuertemente influidos por la molienda. De hecho, la influencia de la densidad en los compactos no está clara en las otras propiedades. Además, observando la cantidad de trabajo elástico (Figura 2.18 (b)), no se aprecia ninguna variación (todos están en valores entre el 50 y 58%), ni tampoco que los materiales plastifiquen, que podría estar relacionado con la dureza.

El comportamiento térmico de los materiales molidos es un aspecto a tener en cuenta. Como consecuencia de la molienda, se produce un aumento de los centros activos, formándose cada vez partículas más finas, más reactivas, como se puede comprobar en la elevada absorción de oxígeno (Figura 2.23 (b)), debido al aumento del área de la superficie específica. Todo este conjunto de parámetros indican, al estudiar las propiedades térmicas, que con el tiempo de molienda, la temperatura de descomposición es menor (Tabla II.5, Figura 2.21). Así durante el calentamiento, los fenómenos de pirólisis de las moléculas carbonosas se inician a temperaturas más bajas.

Con todos los resultados obtenidos se ha realizado un análisis de datos empleando una técnica estadística denominada *clustering*, que consiste en crear grupos que tienen en común ciertas propiedades. El proceso consiste en dividir un conjunto de datos en grupos mutuamente excluyentes, de tal manera que cada miembro de un grupo esté lo “más cercano” posible a otro, y grupos diferentes estén lo “más lejos” posible uno del otro, donde la distancia está medida con respecto a todas las variables disponibles aportando características similares. Para los polvos de coque de recarburación C1.5, se han tomado como variables de trabajo todos los parámetros planteados en este trabajo que aparecen reflejados en la Tabla II.9. Como se ha visto, la evolución de los datos con la molienda no siempre sigue patrones claros, y esta técnica permite agrupar los catorce materiales de coque de recarburación C1.5 molidos en el número de grupos deseados.

El proceso se hace en dos fases. La primera, llamada jerárquica, en la que se va agrupando uno a uno los materiales más cercanos, sustituyendo la pareja formada por el centro, hasta llegar al número de *clusters* deseados (en este caso, tres). La Figura 2.57 muestra un dendograma, en el que se ve cómo se van uniendo los puntos (materiales).

En la segunda fase, no jerárquica, se parte de las propiedades de los tres *clusters* formados, y se reagrupan los materiales de nuevo en el número de *clusters* final deseados (tres también en este caso, aunque no tendría por qué coincidir). Las agrupaciones formadas no tienen por qué ser las mismas, de hecho hay un material que cambia: el coque molido 4 h a 600 rpm pasa del primer al segundo *cluster*.

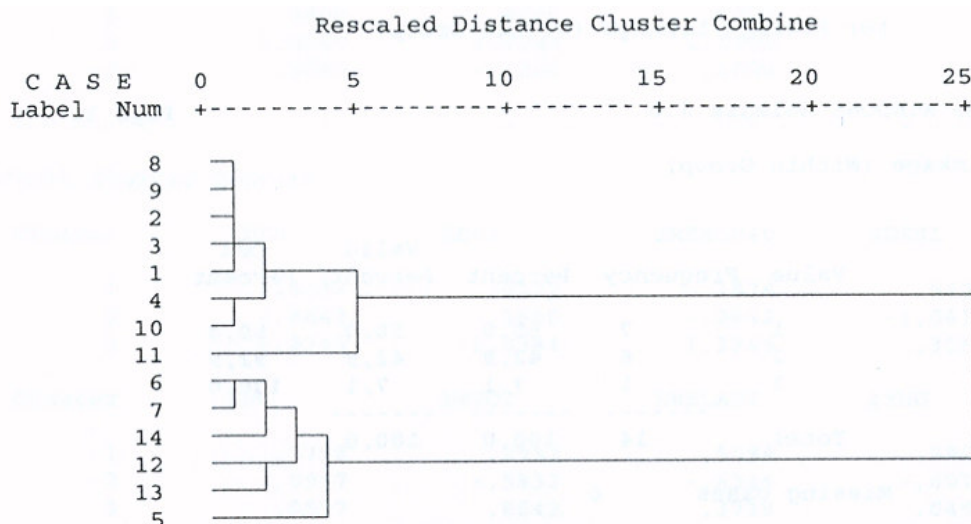


Figura 2.57.- Dendrograma de agrupación de los coques de recarburación C1.5 molidos. Referencias: 1-7, 400 rpm tiempos crecientes; 8-14, 600 rpm, tiempos crecientes.

El análisis estadístico muestra las tres agrupaciones (*cluster*) finales de los polvos del coque de recarburación C1.5 molidos en diferentes condiciones. Estos datos se recogen en la Tabla II.8.

Tabla II.8.- Agrupaciones (*clusters*) formados en función de la velocidad y tiempo de molienda.

CLUSTER	400 rpm	600 rpm
1	1-2-4-8 h	1-2 h
2		4-8 h
3	16-32-48 h	16-32-48 h

Se observa que las muestras molidas a bajos tiempos de molienda, se agrupan en el mismo cluster. Esto también ocurre para altos tiempos de molienda, como son 16, 32 y 48 h, independientemente de la velocidad de molienda. En la Tabla II.9 se recogen los valores medios de cada cluster de todos los parámetros con los que se ha hecho el análisis estadístico. Como se puede observar, las agrupaciones formadas tras el proceso son coherentes con los datos que se han analizado hasta el momento. A mayor tiempo de molienda, las partículas son más pequeñas (D50, Figura 2.10 (a)), con una mayor área de la superficie específica (Figura 2.12 y Figura 2.13), dando compactos en verde cada vez con una densidad más baja (Figura 2.15 (b)) en los que es más difícil realizar medidas de dureza sobre éstos (Figura 2.16), que cada vez el contenido en carbono disminuye y el de oxígeno aumenta (Figura 2.22 y Figura 2.23 (b)), y la temperatura del “onset” es menor, luego el material se descompone antes (Figura 2.20). Esto se refleja directamente en los tres *cluster* que se forman, uno de condiciones de

molienda menos agresivas, el segundo *cluster* formado de condiciones intermedias y por último, un tercer *cluster* de condiciones más severas.

Tabla II.9.- Valores medios en tres de los grupos (*clusters*) formados en el análisis estadístico de los polvos de coque de recarburación C1.5.

	CLUSTER 1	CLUSTER 2	CLUSTER 3
D50 (μm)	12,00	8,63	6,78
D4,3 (μm)	21,34	12,81	17,60
Menor 40 μm (%)	87,60	95,36	86,94
Densidad relativa (%)	81,46	74,95	59,23
HU (N/mm²)	103,17	79,50	49,50
Wtotal (N mm)	0,059	0,076	0,033
Welástico / Wtotal (%)	53,86	50,72	27,44
Y (kN/mm²)	2,53	1,92	1,18
C (%)	95,93	91,57	80,35
C/H (at./at.)	2,13	2,10	1,98
C/O (at./at.)	52,49	27,70	9,22
Área superficie específica (m²/g)	27,57	192,78	474,99
Volumen microporos (cm³/g)	0,01	0,07	0,17
Volumen total adsorbido (cm³/g)	114,35	169,44	405,15
T onset (°C)	542,3	492,0	387,0

2.4.2. COQUE REGULAR C3.5

Al igual que ocurre para el coque de recarburación C1.5, el coque regular C3.5 tiene un comportamiento muy similar, es decir, el resultado final tras la molienda es la completa amorfización del material. La muestra inicial presenta un único pico de difracción (Figura 2.26) que corresponde al plano (002) y la completa amorfización se produce al cabo de las 2 h de molienda. Al igual que en el coque de recarburación C1.5, la estructura del coque regular C3.5 se va rompiendo con el proceso de molienda⁴⁴.

Mediante MEB, se ha observado la formación de partículas angulosas a 400 rpm (Figura 2.24), como consecuencia de la fragilidad (dureza) del coque a tiempos cortos de molienda. Para tiempos altos de molienda se produce un cambio en la morfología de las partículas, debido también a la dureza. Este cambio en la morfología de las partículas, a partir de un determinado tiempo, es producido por el choque entre partícula-partícula y partícula-bola.

Para altos tiempos de molienda, aparecen partículas muy pequeñas aglomeradas a la superficie de las partículas más grandes como consecuencia del aumento de la energía superficial de las partículas durante el proceso. Además, en la Figura 2.24, se observan las grietas que se forman

en las partículas y cómo progresan hasta rotura total para el caso de 400 rpm y a tiempos de molienda bajos, (hasta las 8 h). A 600 rpm (Figura 2.25) la evolución morfológica es diferente a la observada a 400 rpm. Se observa un predominio de partículas más redondeadas que angulosas porque la velocidad de trabajo es más agresiva y finaliza redondeando los bordes de las partículas con el proceso de molienda.

A 600 rpm los estudios realizados mediante MEB muestran que el tamaño de las partículas no es muy diferente entre los distintos tiempos de molienda, indicando esto que, para el caso del coque regular C3.5, el tiempo de molienda no influye demasiado en la morfología ni en el tamaño de las partículas.

Los valores de D50, D4,3 (Figura 2.27) y porcentaje de partículas inferiores a 40 μm (Figura 2.28) del coque regular C3.5 molido a 400 rpm no varían sustancialmente con el tiempo de molienda. Lo que sí se ve en todos los casos es coherencia entre los resultados. Las variaciones observadas con el tiempo de molienda se deben a la presencia puntual de aglomerados, que no se pueden eliminar durante las medidas.

En la Figura 2.58 se muestran las curvas granulométricas correspondientes a un tiempo bajo (2 h) y otro alto (48 h) de molienda a 400 rpm. Como se puede observar, son muy similares. Esto apoya el dato de las escasas y ligeras variaciones de los parámetros medidos con el tiempo de molienda. Esto indica que, a partir de los primeros estados de la molienda, ésta no progresa en el sentido de una conminución clara, sino en el sentido de un cambio en la forma de las partículas. De hecho en la Figura 2.58 (a) se aprecia una ligera formación de finos a 48 h. Además, se puede observar una liviana formación de aglomerados, en particular en la muestra de 2 h por los dos máximos (6,6 y 30,5 μm), aglomerados que no aparecen para 48 h de molienda.

La evolución de las curvas granulométricas no progresa de forma homogénea en los primeros tiempos. Para 48 h la distribución es normal (un máximo). La molienda ya ha alcanzado el equilibrio, y no varía durante el proceso. Sin embargo, no hay variación importante de D50 y D4,3 ya que la cantidad de finos detectada a 48 h es ligeramente mayor.

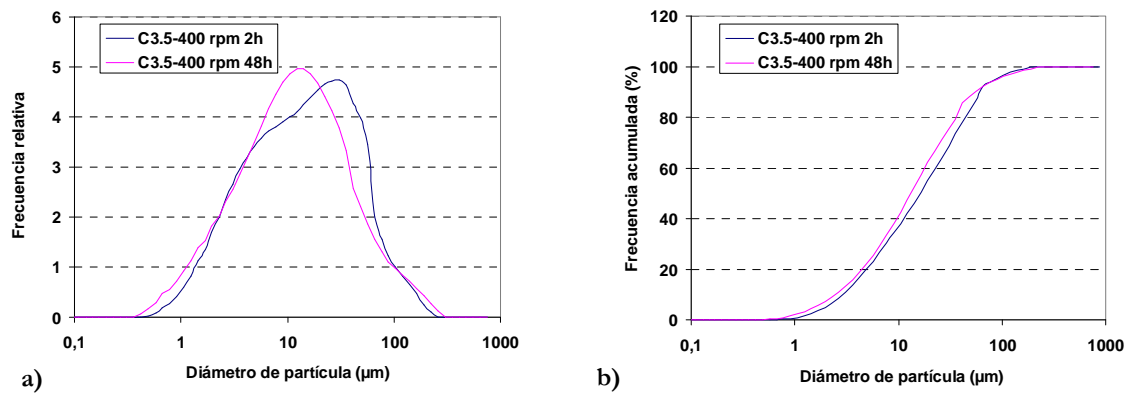


Figura 2.58.- Curvas granulométricas de frecuencia relativa (a) y acumulada (b) del coque regular C3.5 molido durante 2 y 48 h a 400 rpm.

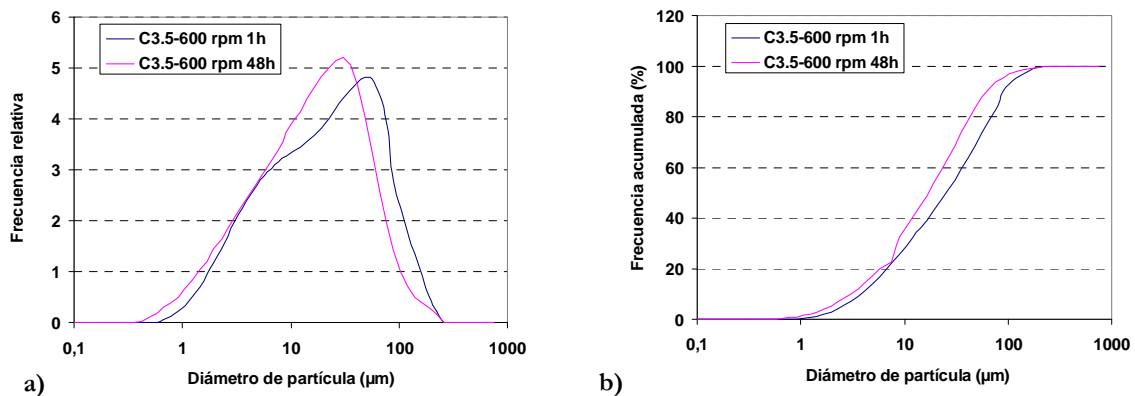


Figura 2.59.- Curvas granulométricas de frecuencia relativa (a) y frecuencia acumulada (b) del coque regular C3.5 molido durante 1 y 48 h a 600 rpm.

En la Figura 2.59 (correspondiente a los materiales molidos a 600 rpm) se observa el mismo comportamiento durante la molienda que a 400 rpm (Figura 2.58). A 600 rpm, la tendencia a la aglomeración es menor que a 400 rpm. A pesar de ello, para altos tiempos de molienda (32 y 48 h), la distribución muestra un pequeño hombro a tamaños grandes debido a la formación de aglomerados como consecuencia del aumento de la energía superficial. Este efecto provoca que los parámetros D_{50} y $D_{4,3}$ aumenten de nuevo (Figura 2.27).

Estos fenómenos se pueden explicar considerando que en las primeras horas de molienda, aún no se han roto las partículas de coque y a medida que avanza el proceso de molienda, se van rompiendo y el material va sufriendo la amorfización. El aumento en el tamaño de partícula para altos tiempos de molienda se debe a la formación de aglomerados, fenómeno inherente al proceso de la molienda, como consecuencia de la elevada energía superficial.

Como ya se ha visto, las variaciones granulométricas son pequeñas, y la forma de las partículas no varía sustancialmente, por lo que los valores del área de la superficie específica (Figura 2.29) y volumen de microporos (Figura 2.30) experimentan ligeras variaciones, a excepción de la molienda a 600 rpm (4 h) y la de 400 rpm (48 h).

El producto de partida es un material poroso, con lo cual tiene poros internos y debido al proceso de molienda, las partículas se van rompiendo, quedando los poros descubiertos. Por lo tanto, el helio va entrando en dichos poros y aumenta el valor de la densidad según transcurre el proceso de molienda, así la densidad al helio sube ligeramente con el tiempo de molienda (Figura 2.31).

La forma de las distribuciones granulométricas es muy similar, por tanto, la compresibilidad (Figura 2.32 (a)) apenas varía. Se observa que el empaquetamiento de las partículas es bueno, ya que las distribuciones no son muy anchas. La densidad de los compactos en verde del coque regular (Figura 2.32 (a)) tiende a disminuir ligeramente con el tiempo y con la velocidad de molienda. La densidad en verde absoluta apenas experimenta variación durante la molienda y es independiente de cuál sea la velocidad del molino utilizado (Figura 2.32 (a)). Estos hechos pueden ser contradictorios. Esto puede deberse a que las distribuciones granulométricas dejan de ser bimodales para pasar a normales (Figura 2.58), lo que facilita el prensado del material. Sin embargo, hay una ligera caída de los valores correspondientes a la densidad relativa (Figura 2.32 (b)) debido al aumento de la densidad al helio.

Al aumentar el tiempo de molienda, va aumentando la rigidez del material, por lo tanto se va produciendo una disminución en la capacidad de absorber energía (Figura 2.35). También, la dureza del coque regular C3.5 (Figura 2.33 y Figura 2.34) y el módulo elástico (Figura 2.36), aumentan con el tiempo de molienda. El primer aspecto que podría relacionarse con el aumento de dureza es la densidad (Figura 2.32). Sin embargo, ésta disminuye ligeramente con el tiempo, por lo que no se puede justificar esta propiedad de los compactos en verde con el aumento de dureza. Este comportamiento se puede justificar con un cambio en la composición química del coque regular C3.5 con el tiempo de molienda.

El material sufre un endurecimiento con el tiempo de molienda y con el aumento del contenido en oxígeno. Al estudiar la relación atómica C/O (Figura 2.39), ésta va

disminuyendo a lo largo del proceso de molienda. La disminución del contenido en carbono está de acuerdo con los valores de dureza a 400 rpm (Figura 2.34).

En el análisis térmico se observa que durante el proceso de molienda, el número de centros activos aumenta y aunque el tamaño de las partículas apenas varía, la reactividad de estas partículas aumenta y la afinidad por el oxígeno es mayor con la activación debida al proceso de molienda (Figura 2.39 (b)). Conjuntamente, todos estos parámetros se manifiestan directamente en el comportamiento térmico de los polvos molidos, es decir, el coque empieza a descomponerse a temperaturas más bajas (Tabla II.6, Figura 2.37). Por lo tanto, durante el calentamiento, los fenómenos de pirólisis de los derivados carbonosos se van produciendo cada vez a temperaturas inferiores.

Una vez obtenidos los resultados, se ha hecho el análisis estadístico similar al realizado para el coque de recarburación C1.5. Se han formado tres agrupaciones (*cluster*) teniendo en cuenta la velocidad y tiempo de molienda. Estos datos obtenidos después de estas agrupaciones son recopilados en la Tabla II.10.

Tabla II.10.- Agrupaciones (*clusters*) formados del coque regular C3.5 molido a diferentes tiempos y velocidades.

CLUSTER	400 rpm	600 rpm
1	1-2-4-8-16 h	1-2-4-8 h
2	32 h	16-32-48 h
3	48 h	

Se observa que a bajos tiempos de molienda, los polvos molidos del coque regular se agrupan en el mismo *cluster* y a medios y altos tiempos se agrupan en dos *clusters* diferentes para 400 rpm y en un solo *cluster* para el caso de 600 rpm. En la Tabla II.11 se agrupan los valores medios obtenidos para cada cluster de todos los parámetros con los que se ha hecho el análisis estadístico.

Tabla II.11.- Valores medios en tres de los grupos (*clusters*) formados en el análisis estadístico de los polvos de coque regular C3.5.

	CLUSTER 1	CLUSTER 2	CLUSTER 3
D50 (μm)	16,75	16,00	13,23
D4,3 (μm)	28,33	26,47	26,94
Menor 40 μm (%)	76,68	79,85	81,70
Densidad relativa (%)	90,42	88,92	74,99
HU (N/mm^2)	136,11	139,25	174,00
W elástico (N mm)	0,052	0,049	0,047
Welástico / Wtotal (%)	48,93	50,29	49,75
Y (kN/mm^2)	3,45	3,56	4,47
C (%)	92,28	88,79	83,31
C/H (at./at.)	1,94	1,90	1,84
C/O (at./at.)	35,37	20,99	12,14
Área superficie específica (m^2/g)	13,52	6,60	49,09
Volumen microporos (cm^3/g)	0,005	0,003	0,018
Volumen total adsorbido (cm^3/g)	95,10	109,63	124,82
T onset ($^{\circ}\text{C}$)	519,4	469,3	418,0

Los aspectos más importantes a destacar se detallan a continuación. El número de finos va en aumento a medida que aumenta el tiempo de molienda, se consigue una correcta conminución del material a lo largo del proceso de molienda. Otro parámetro importante es la densidad relativa del material, ésta disminuye con el tiempo de molienda, y es lógico puesto que al aumentar el tiempo de molienda, las partículas cada vez son más finas, el proceso de compactación es más difícil, consecuentemente, la compresibilidad es menor, lo cual se traduce en una peor densidad relativa. Evaluándose la dureza universal HU, se observa un aumento con el tiempo de molienda, al igual que ocurre con el módulo elástico (Y). Estos fenómenos se pueden relacionar con la disminución del contenido en carbono y un aumento en el contenido en oxígeno, por lo tanto, un aumento en la reactividad. Todo ello provoca en el material una activación del mismo, que se traduce en un inicio a temperaturas (“onset”) más bajas con el tiempo de molienda.

2.4.3. COQUE COMBUSTIBLE C4.9

Al igual que ocurre para el coque de recarburación C1.5 y para el coque regular C3.5, el comportamiento observado en el coque combustible es parecido a dichos coques, es decir, se consigue una completa amorfización del material. En este caso, también se parte de un único máximo de difracción (Figura 2.42) que corresponde al plano (002). El material se amorfiza totalmente después de la primera hora de molienda. La estructura del coque se va rompiendo con el proceso de molienda, hecho que ocurre en los otros dos coques también.

La morfología de las partículas del coque combustible C4.9 evaluada mediante MEB revela unas partículas angulosas, cuyas aristas son más pronunciadas que en el resto de coques a lo largo del proceso de molienda, pero que no experimentan grandes cambios (Figura 2.40 y Figura 2.41). Esto indica que los parámetros velocidad y tiempo de molienda no afectan a la morfología de este coque. Se ha podido observar cómo incluso a altos tiempos de molienda no se aprecia la existencia de pequeñas partículas aglomeradas.

En cuanto al parámetro D50 (Figura 2.43 (a)), éste disminuye bruscamente en la primera hora de molienda, al igual que ocurre con los otros dos coques. Se observa que a 600 rpm, el tamaño de partícula es más pequeño que si el proceso se lleva a cabo a 400 rpm, tal y como ocurre en el coque de recarburación C1.5. La diferencia entre las dos velocidades de molienda se refleja muy claramente en el parámetro D50, siendo mayor para 400 rpm.

Analizando la variación del tamaño medio de partícula D4,3 (Figura 2.43 (b)), se observa una clara diferencia si el polvo es molido a 400 o a 600 rpm. A 400 rpm, el tamaño medio de partícula es mayor, y en general, aumenta a lo largo del proceso de molienda.

Por último, el porcentaje de partículas inferiores a 40 μm (Figura 2.44) al llevarse a cabo la molienda a 400 rpm, es próximo al 50%, sin embargo si el coque combustible C4.9 se muele a 600 rpm, se consiguen unos mayores porcentajes, por tanto, estos valores sí que pueden ser comparables con el material de grafito de referencia.

Las distribuciones correspondientes al proceso de molienda (Figura 2.60) no muestran grandes variaciones entre los diferentes tiempos de molienda (1 y 32 h) ya que ambas distribuciones son bimodales. Sí que existen pequeños desplazamientos de la distribución que se manifiestan en los valores de los parámetros correspondientes a D50 y D4,3. Por último, en este coque no se han formado aglomerados tras el proceso de molienda.

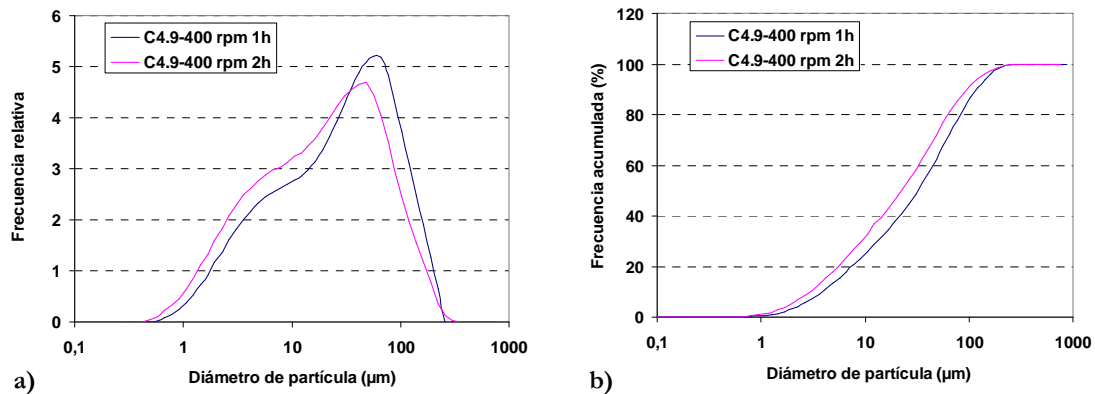


Figura 2.60.- Curvas granulométricas de la frecuencia relativa (a) y frecuencia acumulada (b) del coque combustible C4.9 molido durante 1 y 2h a 400 rpm.

Los valores del área de la superficie específica del coque combustible C4.9 molido a 600 rpm (Figura 2.45), aumentan con la velocidad y el tiempo, y son los más próximos al valor obtenido en el grafito. Para el coque C4.9 molido a 400 rpm se observa un aumento del área específica hasta un punto máximo a las 4h, disminuyendo de manera generalizada a partir de este valor. En cualquier caso son valores bajos y están de acuerdo con el tamaño de partícula; a mayores tamaños de partícula, menor área de la superficie específica.

En el coque combustible C4.9 a lo largo del proceso de molienda va disminuyendo muy ligeramente el tamaño de partícula y se consiguen polvos más finos, por lo tanto, la compactación apenas varía con el tiempo de molienda (Figura 2.48 (b)). En este coque hay que destacar que la compresibilidad es sustancialmente superior a los otros dos coques.

Además, como se ha visto, la densidad de los compactos en verde (Figura 2.48 (b)) apenas varía, siendo éste un parámetro importante que influye en las propiedades mecánicas. La dureza Vickers del coque combustible C4.9 (Figura 2.49) muestra un comportamiento muy variable durante todo el proceso de molienda. Tampoco la dureza universal del coque combustible C4.9 (Figura 2.50) muestra cambios significativos con el tiempo de molienda. Esto puede ser debido a que el proceso de molienda no influye en la composición química del coque (Figura 2.54).

Finalmente, cabe destacar el cociente Welástico/Wtotal (Figura 2.51 (b)) donde se observa que es prácticamente constante y se puede concluir que este parámetro no se ve afectado por el tiempo ni por la velocidad de molienda.

Durante el proceso de molienda no se produce una activación del material y no existen apenas cambios en la composición química, no observándose un descenso en la temperatura del “onset” (Tabla II.7). En el coque combustible C4.9, los resultados obtenidos en el análisis químico (Figura 2.54) permanecen prácticamente constantes durante todo el proceso de molienda, es decir, el tiempo y la velocidad no modifican la estructura química del coque combustible C4.9.

Con todos los resultados obtenidos se ha realizado un proceso estadístico basado en la agrupación, observándose un comportamiento diferente para el coque combustible C4.9, si se compara con los otros dos coques. Lo más llamativo es que para el coque combustible C4.9 molido a 600 rpm, todos los polvos se han agrupado en el mismo cluster. Para 400 rpm se ha agrupado en el mismo cluster los tiempos bajos y altos. El análisis estadístico muestra que existen tres agrupaciones (*cluster*) teniendo en cuenta la velocidad y tiempo de molienda. Los datos obtenidos del estudio se recogen en la Tabla II.12. La Tabla II.13 resume los valores medios de cada *cluster* de los parámetros con los que se ha hecho el análisis estadístico.

Tabla II.12.- Agrupaciones en función de la velocidad y tiempo de molienda.

CLUSTER	400 rpm	600 rpm
1	1, 2, 16, 48	
2	4, 8, 32	
3		1, 2, 4, 8, 16, 32, 48

Tabla II.13.- Valores medios en tres de los grupos (*clusters*) formados en el análisis estadístico del los polvos de coque combustible C4.9.

	CLUSTER 1	CLUSTER 2	CLUSTER 3
D50 (μm)	32,61	29,76	12,97
D4,3 (μm)	48,97	47,85	19,74
Menor 40 μm (%)	56,46	58,21	85,13
Densidad relativa (%)	93,82	93,71	93,57
HU (N/mm²)	135,75	129,33	130,71
W elástico (N mm)	0,049	0,053	0,055
Welástico /Wtotal (%)	46,99	44,30	48,35
Y (kN/mm²)	3,55	3,49	3,27
C (%)	88,43	88,27	88,65
C/H (at./at.)	1,75	1,76	1,77
C/O (at./at.)	49,56	47,61	50,37
Área superficie específica (m²/g)	4,02	6,56	4,19
Volumen microporos (cm³/g)	0,00	0,00	0,00
Volumen total adsorbido (cm³/g)	62,72	64,97	79,90
T onset (°C)	489,0	542,7	524,4

2.4.4. COMPARACIÓN ENTRE COQUES

Al fin de poder recapitular todos los resultados, se ha planteado realizar la comparación entre los tres tipos de coques estudiados. Los coques empleados en este trabajo son unos coques de petróleo procedentes del refino de éste cuyo origen es el mismo pero con diferente estructura molecular. El coque de recarburación C1.5 tiene muchos núcleos aromáticos, compactos y muy densos, lo que puede provocar un comportamiento diferente como el que se ha encontrando. Los otros dos coques, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9, tienen más ramificaciones, más grupos funcionales, lo que puede dar lugar a radicales libres y más centros activos. Estas características estructurales influyen en el comportamiento provocando una reactividad diferente. Por lo tanto, existen similitudes y diferencias en el proceso de molienda.

En primer lugar se puede destacar una similitud para los primeros estados de la molienda, en el que se produce la total amorfización de los tres coques, llegando a una estructura completamente amorfa, tal y como se observa en los tres difractogramas correspondientes a cada coque (Figura 2.9, Figura 2.26 y Figura 2.42).

Una segunda similitud es la rápida conminución producida en los primeros estados de la molienda, es decir, se parte de un tamaño máximo de partícula de 800 μm en los tres coques (Tabla II.3), y tras la primera hora, el tamaño de partícula disminuye considerablemente obteniéndose tamaños medio de partícula muy inferiores a 50 μm (Figura 2.10, Figura 2.27 y Figura 2.43).

La tercera similitud observada está relacionada con la morfología de las partículas de cada uno de los tres coques al finalizar el proceso de molienda (Figura 2.7, Figura 2.8, Figura 2.24, Figura 2.25, Figura 2.40 y Figura 2.41). Se aprecia en todos ellos una morfología angular cuyas aristas son pronunciadas como consecuencia del proceso. La evolución de la formación de estas partículas angulares es diferente según el tipo de coque. En el caso del coque de recarburación C1.5, esta morfología se aprecia a tiempos altos y para los otros dos coques, regular C3.5 y combustible C4.9, la morfología angular se observa casi desde el principio del proceso.

Otra similitud encontrada es el aumento de la densidad al helio de los coques molidos con el tiempo de molienda. En los tres coques, la molienda provoca que los microporos de las

partículas se muestren al exterior haciendo que la densidad absoluta aumente ligeramente (Figura 2.14, Figura 2.31 y Figura 2.47).

Si ahora se plantean las diferencias observadas, es aquí donde hay más disparidades, posiblemente debido a la estructura química de los coques iniciales de la que se hablaba en un principio.

La primera gran diferencia es la tendencia a la formación de aglomerados. Este hecho no se produce por igual en los tres tipos de coques estudiados, sólo en el coque de recarburación C1.5 y en menor medida en el coque regular C3.5, mientras que en el coque combustible C4.9, no se ha observado en ningún momento. Los aglomerados se han observado mediante MEB (Figura 2.7, Figura 2.8, Figura 2.24 y Figura 2.25), y han afectado a los resultados del estudio granulométrico (D50 y D4,3, Figura 2.10 y Figura 2.27), como se puede ver en las distribuciones granulométricas (Figura 2.56, Figura 2.58 y Figura 2.59). Este comportamiento está relacionado con la estructura del material y consecuentemente con la capacidad de absorción de oxígeno durante la molienda. El coque de recarburación C1.5, pese a tener una estructura más aromática, es el que absorbe mayor cantidad de oxígeno durante la molienda (Figura 2.23 (b)), y por ello las partículas se cargan electrostáticamente y como consecuencia de la formación de estas cargas (positivas y negativas), se produce la atracción entre ellas dando lugar a la formación de los aglomerados. Esto también ocurre en el coque regular C3.5 pero en menor medida. Sin embargo, este hecho no se aprecia para el coque combustible C4.9 ya que presenta una estructura diferente, la afinidad por el oxígeno es mínima (Figura 2.55 (b)) y el proceso de molienda no afecta a la estructura del material. El coque combustible C4.9 está formado por cadenas alifáticas, que ya están saturadas, mientras que el coque regular C3.5 y sobre todo el coque de recarburación C1.5 tienen núcleos aromáticos con cadenas laterales que pueden adsorber el oxígeno³².

Las diferentes estructuras de los coques de partida y su afinidad por el oxígeno afectan a las propiedades estudiadas en los materiales molidos. Propiedades tales como el área de la superficie específica tienen una gran variación en el coque de recarburación C1.5 con el tiempo de molienda (Figura 2.12), mientras que en los otros dos coques (regular C3.5, Figura 2.29, y combustible C4.9, Figura 2.45) apenas hay variación. La cantidad de área de superficie específica y la formación de centros activos por la absorción de oxígeno también afectan al comportamiento térmico de los coques molidos. El coque de recarburación C1.5 y el coque

regular C3.5 muestran unas temperaturas de inicio de descomposición decrecientes con el tiempo de molienda, menores para el coque de recarburación C1.5 (370 °C, Tabla II.5) que para el coque regular C3.5 (418 °C, Tabla II.6). Sin embargo, en el coque combustible C4.9 no se observa este fenómeno (Tabla II.7).

Las diferencias encontradas en la compresibilidad de los coques también es consecuencia del aumento del área de la superficie específica y de la evolución del tamaño de partícula con el proceso de molienda. Así, el coque de recarburación C1.5 muestra una compresibilidad muy baja (Figura 2.15) como consecuencia del menor tamaño de partícula que presenta y la mayor área de la superficie específica. En el coque combustible C4.9, no se aprecia ninguna influencia del efecto de la molienda en la compresibilidad (Figura 2.48) ya que posee una estructura más estable, mientras que el coque regular C3.5 muestra un comportamiento intermedio (Figura 2.32). En la bibliografía³⁹ se hace referencia al coque de aguja molido que ha sido compactado uniaxialmente a 98 MPa, cuya densidad es 1,25 g/cm³, independientemente del tiempo de molienda. Este valor solo se alcanza en el caso del coque regular C3.5 y combustible C4.9, mientras que en el coque de recarburación C1.5, los valores máximos apenas superan el valor de 1 g/cm³.

En cuanto a las propiedades mecánicas de los materiales molidos y compactados, se ha podido comprobar que se ven afectadas por la densidad de los compactos y por la composición química de los coques molidos. En el coque de recarburación C1.5, las densidades en verde obtenidas caen fuertemente con el tiempo de molienda, lo cual hace que la dureza medida en los compactos sea cada vez menor (Figura 2.16 y Figura 2.17). En el caso del coque regular C3.5, la dureza de los compactos en verde aumenta con el tiempo (Figura 2.33 y Figura 2.34). Dado que la densidad disminuye ligeramente, la justificación a este comportamiento puede encontrarse en el aumento de oxígeno en la composición, que endurece y predomina sobre el efecto de la densidad de material. Finalmente, en el coque combustible C4.9, ninguno de estos dos parámetros varía y la dureza no sigue un patrón de comportamiento claro (Figura 2.49 y Figura 2.50).

Todo esto lo refrenda el análisis estadístico realizado en cada coque. El coque regular C3.5, y sobre todo el coque de recarburación C1.5, se ven fuertemente afectados por el tiempo de molienda, lo que hace que los *clusters* que se han visto en estos materiales (Tabla II.8 y Tabla II.10), sean función de este parámetro. Sin embargo, en el caso del coque combustible C4.9, la

discriminación entre materiales se ha producido por las condiciones de velocidad del proceso de molienda (Tabla II.12).

Finalmente, se ha realizado un análisis estadístico con todos los coques molidos de los tres tipos y el grafito (43 materiales en total). Como en los casos anteriores, se ha decidido realizar tres agrupaciones o *clusters*. La Tabla II.14 resume los tres *clusters* formados, mostrándose los valores medios de cada propiedad en cada *cluster* en la Tabla II.5. Como se puede observar los materiales molidos a partir del coque de recarburación C1.5 a altos tiempos de molienda son los que forman parte de los *cluster* 2 y 3, mientras que los 37 materiales restantes forman parte del *cluster* 1. Todo ello, indica que estos materiales molidos son los que se comportan de una manera diferente al resto, como ya se ha indicado anteriormente.

Tabla II.14.- Agrupaciones en función de la velocidad y tiempo de molienda.

CLUSTER	1	2	3
Materiales	C1.5-400 rpm 1, 2, 4, 8 h C1.5-600 rpm 1, 2, 4, 8 h C3.5 todos C4.9 todos Grafito	C1.5-400 rpm 16 h C1.5-600 rpm 16 y 32 h	C1.5-400 rpm 32 y 48 h C1.5-600 rpm 48 h

Tabla II.15.- Valores medios en tres de los grupos (*clusters*) formados en el análisis estadístico de los polvos de todos los coques y el grafito.

	CLUSTER 1	CLUSTER 2	CLUSTER 3
D50 (μm)	17,45	7,42	6,13
D4,3 (μm)	28,06	18,76	16,45
Menor 40 μm (%)	78,49	86,09	87,79
Densidad relativa (%)	88,90	59,94	58,52
HU (N/mm²)	125,19	0	99,0
W elástico (N mm)	0,056	0	0,066
Welástico /Wtotal (%)	48,26	0	54,89
Y (kN/mm²)	3,29	0	2,36
C (%)	90,97	82,49	78,20
Área superficie específica (m²/g)	22,28	488,24	461,75
Volumen microporos (cm³/g)	0,01	0,17	0,16
Volumen total adsorbido (cm³/g)	96,96	392,88	417,42
T onset (°C)	513,2	390,3	383,7

Además, si se observa el dendrograma de la Figura 2.61, se puede observar en la parte inferior como se agrupan dichos materiales (5, 6 y 7 hacen referencia al coque de recarburación C1.5 molido a 400 rpm durante 16, 32 y 48 h respectivamente, y 12, 13 y 14 a los mismos materiales molidos a 600 rpm). Además, si se observa el cluster superior se ve que los últimos materiales en incorporarse, son el 11, 10 y el 4 que corresponden al coque molido de recarburación C1.5 a 600 rpm durante 4 y 8 h (materiales 10 y 11, respectivamente) y molido a 400 rpm durante 8 h (material 4).

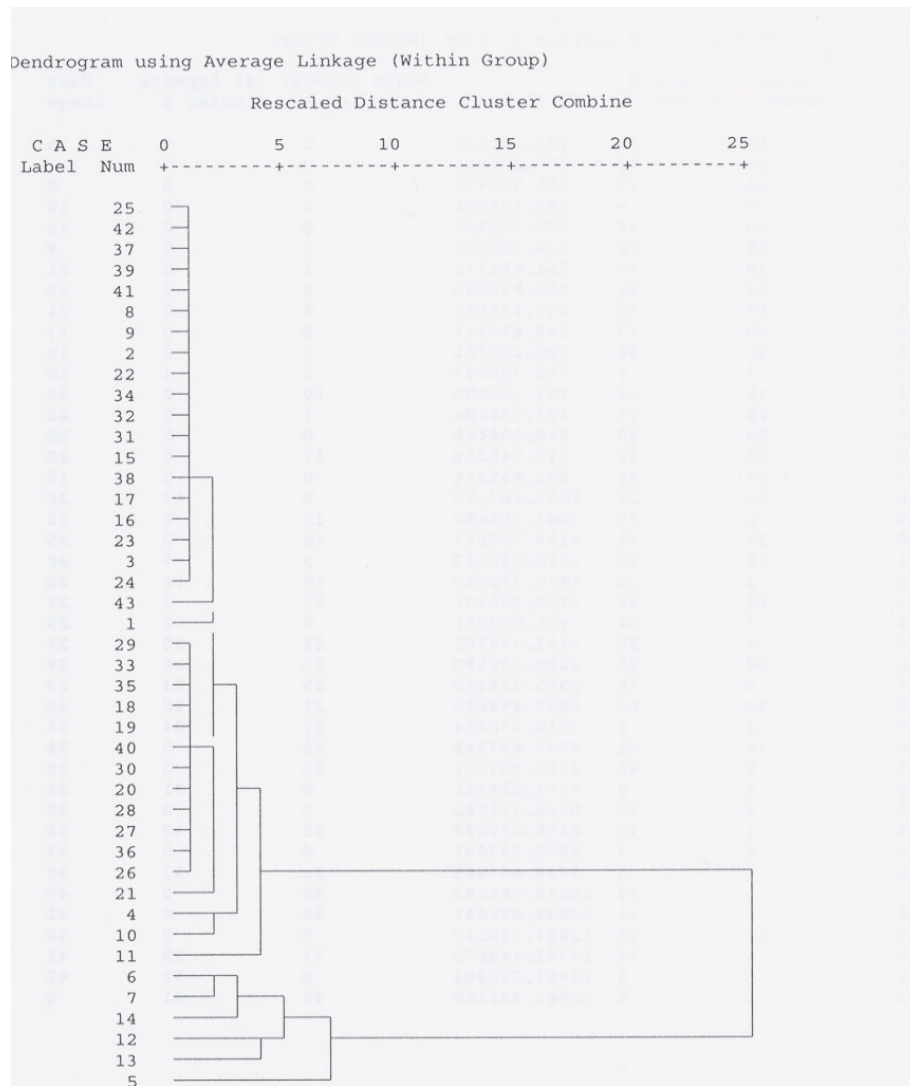


Figura 2.61.- Dendrograma de todos los coques molidos junto al grafito. Referencias: 1-7, C1.5, 400 rpm tiempos crecientes; C1.5, 8-14, 600 rpm, tiempos crecientes; 15-21, C3.5, 400 rpm tiempos crecientes; C3.5, 22-28, 600 rpm, tiempos crecientes. 29-35, C4.9, 400 rpm tiempos crecientes; C4.9, 36-42, 600 rpm, tiempos crecientes; 43, grafito.

2.5. CONCLUSIONES PARCIALES

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la molienda sobre tres tipos de coques en cada uno de los parámetros evaluados. Los puntos más relevantes derivados de esta investigación son los siguientes:

- La composición inicial de cada uno de los coques influye de manera significativa en las propiedades evaluadas y en el comportamiento durante la molienda de alta energía.
- Durante el proceso de molienda se observa una evolución de la morfología desde partículas con aspecto globular redondeada a partículas planas angulares y muy irregulares y además muy fracturadas.
- Se consiguen rápidas conminuciones en los primeros estados de la molienda. Dada la naturaleza frágil de los coques evaluados se necesitan pocas horas de molienda (máximo 2 h) para alcanzar tamaños de partícula inferior a 15 μm .
- Las condiciones de molienda de alta energía proporcionan partículas con tamaños inferiores respecto a las obtenidas en condiciones más suaves de molienda, independientemente de la naturaleza del coque evaluado.
- La compresibilidad del coque de recarburación C1.5 y del coque regular C3.5 disminuye con el tiempo de molienda, como consecuencia de un menor tamaño de partícula y es independiente de la velocidad. Los polvos más finos y de morfologías más alargadas, provocan un peor índice de empaquetamiento. Para el coque combustible C4.9 la compresibilidad es independiente del tiempo y velocidad de molienda.
- Las densidades de los compactos de los coques siempre son inferiores respecto a la densidad del material de referencia utilizado (grafito natural de Ismaf), dada la naturaleza química de los coques estudiados.

- La dureza de los coques molidos es función de la composición química y de las condiciones del proceso de molienda. Las durezas de los coques siempre son superiores al grafito.
- Durante el proceso de molienda, el contenido en carbono disminuye mientras que aumenta el contenido en oxígeno debido a que la molienda se realiza en atmósfera de aire y que los coques muestran una mayor afinidad por el oxígeno como consecuencia de la activación de las partículas.
- El comportamiento térmico está directamente relacionado con la composición química del coque y del proceso de molienda. El inicio del proceso de descomposición en el coque de recarburación C1.5 y coque regular C3.5 tiene lugar a temperaturas más bajas que para el caso del coque combustible C4.9.
- Finalmente, el análisis estadístico de todas las variables estudiadas en el proceso de molienda determina que en el caso del coque de recarburación C1.5 y coque regular C3.5, el parámetro determinante de las propiedades finales es el tiempo de molienda, mientras que para el coque combustible C4.9 el parámetro más importante es la velocidad.

2.6. REFERENCIAS

- ¹ C. Suryanarayana. “Mechanical alloying and milling”. *Progress in Materials Science*, **46** [1-2] 1-184 (2001).
- ² G. Baburaj, K.T. Hubert, F.H. Froes. “Preparation of Ni powder by mechanochemical process”. *Journal of Alloys and Compounds*, **257** [1-2] 146-149 (1997).
- ³ J.S. Benjamin. “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying”. *Metallurgical Transactions*, **1** [10] 2943-2951 (1970).
- ⁴ R.W. Cahn. “Materials science and technology, a comprehensive treatment. Processing of Metals and Alloys”. Vol.**15**. Wiley-VCH. Weinheim (1991).
- ⁵ M.E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba. “Molienda mecánica como una ruta alternativa a la síntesis de ferritas”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **39** [3] 277-280 (2000).
- ⁶ M. Atzmon. “Solid State Powder Processing”. The Minerals, Metals, and Materials Society. Warrendale, PA (1990).
- ⁷ P.G. McCormick, F.H. Froes. “The fundamentals of mechanochemical processing”. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **50** [11] 61-65 (1998).
- ⁸ M.E. Rabanal, A. Várez, B. Levenfeld, J.M. Torralba. “Magnetic properties of Mg-ferrites after milling process”. *Journal of Materials Processing Technology*, **143-144** 470-474 (2003).
- ⁹ M. Martín-Gil, M.E. Rabanal, A. Várez, A. Kuhn, F. García-Alvarado. “Mechanical grinding of Si_3N_4 to be used as an electrode in lithium batteries”. *Materials Letters*, **57** [20] 3063-3069 (2003).
- ¹⁰ M.E. Rabanal. “Efecto de la molienda mecánica en la síntesis y en las propiedades magnéticas de ferritas MFe_2O_4 (M=Mg y Ni)”. Universidad Carlos III de Madrid. Tesis Doctoral (2002).
- ¹¹ J.S. Benjamin, T.E. Violin. “The mechanism of mechanical alloying”. *Metallurgical Transactions*, **5** [8] 1929-1934 (1974).
- ¹² J.S. Benjamin. “Mechanical alloying, a perspective”. *Metal Powder Report*, **45** 122-127 (1990).
- ¹³ R.M. Davis, C.C. Koch. “Mechanical alloying of brittle components: silicon and germanium”. *Scripta Metallurgica*, **21** [3] 305-310 (1987).
- ¹⁴ R.M. Davis, B. McDermott, C.C. Koch. “Mechanical alloying of brittle materials”. *Metallurgical Transactions*, **19A** [12] 2867-2874 (1988).

- ¹⁵ J.A. Rodríguez, J.M. Gallardo, E.J. Herrera. "Structure and properties of attrition-milled aluminium powder". *Journal of Materials Science*, **32** [13] 3535-3539 (1997).
- ¹⁶ D. Ruiz. "Obtención de aceros pulvimetalúrgicos de baja aleación mediante polvos aleados mecánicamente: optimización, estudio y comparación con la vía convencional". Universidad Carlos III de Madrid. Tesis Doctoral (2003).
- ¹⁷ W.E. Frazier, M.J. Koczak. "Mechanical and thermal stability of powder metallurgy aluminum-titanium alloys". *Scripta Metallurgica*, **21** [2] 129-134 (1987).
- ¹⁸ L. Lu, M.O. Lai. "Mechanical alloying". Kluwer Academic Publishers. Boston (1998).
- ¹⁹ M. Kis-Varga, D.L. Beke. "Phase transitions in Cu-Sb systems induced by ball milling". *Materials Science Forum*, **225-227** 465-470 (1996).
- ²⁰ Z.H. Chin, T.P. Perng. "Amorphization of Ni-Si-C ternary alloy powder by mechanical alloying". *Materials Science Forum*, **235-238** 121-126 (1997).
- ²¹ F. Rodríguez-Reinoso. "Comité Internacional para la caracterización y la terminología del carbón". *Carbon*, **27** [2] 305-312 (1989).
- ²² A. Concheso Álvarez. "Nuevos ánodos de carbono para baterías de ión-litio a partir de derivados del carbón y del petróleo". Universidad de Oviedo. Tesis Doctoral (2006).
- ²³ H. Marsh, M. Martínez-Escandell, F. Rodríguez-Reinoso. "Semicokes from pitch pyrolysis. Mechanisms and kinetics". *Carbon*, **37** [3] 363-390 (1999).
- ²⁴ F.J. Fernández Madrigal. "Estudio de materiales anódicos para baterías recargables de ión-litio". Universidad de Córdoba. Tesis Doctoral (2001).
- ²⁵ www.repsolypf.com/esp/peru/bienvenidoalinfinito/manualcombustible/capitulo2.html, (Junio 2006).
- ²⁶ E. Romero. "Carbonización de residuos de petróleo: mecanismos y control". Universidad de Alicante. Tesis Doctoral (1990).
- ²⁷ I. Mochida, K. Fujimoto, T. Oyama. "Chemistry in the production and utilization of needle coke". *Chemistry and Physics of Carbon*, **24** 111-212. Marcel Dekker. New York (1992).
- ²⁸ E.A. Heintz. "The characterization of petroleum coke". *Carbon*, **34** [6] 699-709 (1996).
- ²⁹ H.N. Murty, D.L. Biederman, E.A. Heintz. "Kinetics of graphitization—II. Pre-exponential factors". *Carbon*, **7** [6] 683-688 (1969).
- ³⁰ H. Marsh, P.L. Walker Jr. "Chemistry and Physics of Carbon". **15**. Marcel Dekker. New York (1979).
- ³¹ A. Oberlin. "Carbonization and graphitization". *Carbon*, **22** [6] 521-541 (1984).

- ³² N.M. Rodríguez, H. Marsh, E.A. Heintz. "Oxidation studies of various petroleum cokes". *Carbon*, **25** [5] 629-635 (1987).
- ³³ C.D.A. Coin. "Coke microtextural description. Comparison of nomenclature, classification and methods". *Fuel*, **66** [5] 702-705 (1987).
- ³⁴ S. Ragan, H. Marsh. "The influence of oxidation upon strength and structure of a needle-coke and a coal extract coke". *Carbon*, **21** [2] 157-165 (1983).
- ³⁵ H. Marsh, C.S. Latham. "The chemistry of mesophase formation". *Petroleum-Derived Carbons*, ACS Symposium Series. Ed. J.D. Bacha, J.W. Newman, J.L. White. American Chemical Society, Washington, DC (1986).
- ³⁶ R.W. Pysz, S.L. Hoff, E.A. Heintz. "Terminology for the structural evaluation of coke via scanning electron microscopy". *Carbon*, **27** [6] 935-944 (1989).
- ³⁷ D. Hays, J.W. Patrick, A. Walker. "A scanning electron microscope study of fractured and etched metallurgical coke surfaces". *Fuel*, **61** [3] 232-236 (1982).
- ³⁸ D. Hays, J.W. Patrick, A. Walker. "SEM characterization of cokes and carbon". *Fuel*, **62** [9] 1079-1083 (1983).
- ³⁹ H.M. Cheng, M.Liu, Z.H. Shen, J.Z. Xi, H. Sano, Y. Uchiyama, Y. Kobayashi. "The effect of grinding on the sintering of raw petroleum coke". *Carbon*, **35** [7] 869-874 (1997).
- ⁴⁰ E.A. Kmetko. "Infrared absorption and intrinsic semiconductivity of condensed aromatic systems". *Physicals Review*, **82** [3] 456-457 (1951).
- ⁴¹ M. Tıdjanib, J. Lachterb, T.S. Kabre, R.H. Bragg. "Structural disorder induced in graphite by grinding". *Carbon*, **24** [4] 447-449 (1986).
- ⁴² M. Nakamizo, H. Honda. "Raman spectra of ground natural graphite". *Carbon*, **16** [4] 281-283 (1978).
- ⁴³ T.S. Ong, H. Yang. "Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite". *Carbon*, **38** [15] 2077-2085 (2000).
- ⁴⁴ I. Ogawa, H. Yoshida, K. Kobayashi. "Influence of grinding on the gradation graphitization and densification of coke powder". *Journal of Materials Science*, **16** [8] 2181-2187 (1981).
- ⁴⁵ www2.iesmat.com/lecturas/principios.pdf (Septiembre 2006).
- ⁴⁶ J.C. Umaña Peña. "Síntesis de zeolitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón". Universidad Politécnica de Cataluña. Tesis Doctoral (2002).
- ⁴⁷ M. Díaz Peña, A. Roig Muntaner. "Química Física", Vol **2**, 1019-1998. Ed. Alhambra Universidad (1989).

- ⁴⁸ S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller. “Adsorption of gases in multimolecular layer”. Journal of American Chemical Society, **60** 309-319 (1938).
- ⁴⁹ M.M. Dubinin. “Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures”. Carbon, **27** [3] 457-467 (1989).
- ⁵⁰ G. Horvath, K. Kawazoe. “Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon”. Journal of Chemical Engineering of Japan, **16** [6] 470-475 (1983).
- ⁵¹ P. Kowalczyk, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, L. Solarz. “Numerical analysis of Horvath-Kawazoe equation”. Computers and Chemistry, **26** [2] 125-130 (2002).
- ⁵² UNE-EN 2738:2000. Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales metálicos permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido de aceite y porosidad abierta.
- ⁵³ DIN 50359-1:1997. Testing of metallic materials - Universal hardness test. Part 1: Test method.
- ⁵⁴ J. Musil, F. Kunc, H. Zeman, H. Polakova. “Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings”. Surface and Coatings Technology, **154** [2-3] 304-313 (2002).
- ⁵⁵ M.K. Tripp, C. Stampfer, D.C. Miller, T. Helbling, C.F. Herrmann, C. Hierold, K. Gall, S.M. George, V.M. Bright. “The mechanical properties of atomic layer deposited alumina for use in micro- and nano-electromechanical systems”. Sensors and Actuators A (Physical), **130-131** 419-429 (2006).
- ⁵⁶ S. Sharma. “Applied Multivariate Techniques”. John Wiley & Sons. New York (1996).
- ⁵⁷ E. Gordo, F. Velasco, M.A. Martínez, J.M. Torralba. “Influencia de las adiciones de TaC y NbC en las propiedades de los aceros rápidos pulvimetalúrgicos M3/2”. Revista de Metalurgia, **38** [2] 83-93 (2002).
- ⁵⁸ J.L. Li, L.J. Wang, G.Z. Bai, W. Jiang. “Carbon tubes produced during high-energy ball milling process”. Scripta Materialia, **54** [1] 93-97 (2006).
- ⁵⁹ Y. Chen, J.F. Gerald, L.T. Chadderton, L. Chaffron. “Nanoporous carbon produced by ball milling”. Applied Physics Letters, **74** [19] 2782-2784 (1999).

Capítulo III

Empleo de Coques Molidos en Aceros Sinterizados

Capítulo III

3. EMPLEO DE COQUES MOLIDOS EN ACEROS SINTERIZADOS.....	111
3.1. ANTECEDENTES	111
3.1.1. INTRODUCCIÓN.....	111
3.1.2. ALTERNATIVAS AL GRAFITO COMO APORTE CARBONOSO EN ACEROS SINTERIZADOS.....	113
3.1.3. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN PULVIMETALÚRGICOS	117
3.2. PROCESO EXPERIMENTAL	121
3.2.1. MATERIAS PRIMAS	121
3.2.2. CONSOLIDACIÓN DE LOS MATERIALES	123
3.2.3. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS SINTERIZADOS.....	124
3.3. RESULTADOS.....	128
3.3.1. ACEROS AL CARBONO	128
3.3.2. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN CON BAJO PORCENTAJE EN CARBONO (0,2%)	147
3.3.3. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN CON PORCENTAJE MEDIO EN CARBONO (0,4-0,5%)	153
3.3.4. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN CON ALTO PORCENTAJE EN CARBONO (0,8-0,9%)	180
3.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS	192
3.4.1. ACEROS AL CARBONO	192
3.4.2. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN.....	197
3.5. CONCLUSIONES	204
3.6. REFERENCIAS.....	206

3. EMPLEO DE COQUES MOLIDOS EN ACEROS SINTERIZADOS

3.1. ANTECEDENTES

3.1.1. INTRODUCCIÓN

La pulvimetalurgia (*P/M*, “*Powder Metallurgy*”) es una técnica de fabricación de piezas a partir de polvos que se someten a un proceso de compactación. Esta técnica tiene antecedentes que datan de tiempos muy antiguos, pero fue en los siglos XIX y XX cuando su desarrollo experimentó un mayor auge.

Los polvos que sirven de materia prima se mezclan y compactan a las presiones y tiempos adecuados siguiendo el proceso que aparece detallado en la Figura 3.1.



Figura 3.1.- Esquema detallado del proceso pulvimetalúrgico.

En ocasiones se usa una sustancia lubricante (por ejemplo, estearato de zinc), que ayuda posteriormente a la extracción de la pieza compactada. Una vez fabricada la pieza (denominada compacto en verde), se somete a un proceso de sinterización que le da a la pieza una mayor resistencia ya que sustituye los contactos físicos entre partículas por contactos

químicos. La sinterización se realiza empleando calor, pero siempre a una temperatura inferior a la del punto de fusión del componente principal¹. Finalmente, se pueden llevar a cabo tratamientos térmicos, termoquímicos o procesos de calibrado con el fin de obtener las características físicas o químicas finales deseables para el producto.

Las principales ventajas e inconvenientes del proceso pulvimetalúrgico en comparación con otros procesos de fabricación de piezas se detallan a continuación:

Ventajas:

- ✓ Producción a gran escala de piezas dimensionalmente idénticas con gran versatilidad de formas.
- ✓ Capacidad de obtener geometrías complejas.
- ✓ Obtención de tolerancias muy estrechas.
- ✓ Ahorro de costes al no ser necesario el mecanizado posterior de piezas.

Inconvenientes

- ✓ Porosidad.
- ✓ Tamaño reducido.

A nivel comercial, esta técnica se empezó utilizando para la obtención de filamentos sinterizados de wolframio para lámparas incandescentes², técnica que sigue persistiendo en nuestros días y que condujo al desarrollo de carburos cementados. Estos carburos cementados son las bases de las “widias” empleadas en gran número de herramientas de alta resistencia. A mediados del siglo XX, materiales como los cojinetes porosos, filtros metálicos e incluso los núcleos magnéticos de polvo de hierro carbonilo, empleados en dispositivos de sintonización de equipos de radio e imanes se empezaron a fabricar mediante el proceso pulvimetalúrgico.

El mayor crecimiento de la técnica pulvimetalúrgica fue gracias a la industria del automóvil, en la cual gran número de piezas del motor del mismo se fabrican a partir de polvos de hierro y cobre, llegando a ser casi el 80% de la producción de los componentes estructurales^{3,4}. En la actualidad, los componentes sinterizados empleados en la industria automovilística europea superan los 9 kg por automóvil⁵. El volumen de ventas totales de polvos de hierro y acero

para componentes estructurales es de aproximadamente 945.000 t⁶ siendo las ventas de polvo base hierro para componentes estructurales aproximadamente el 85% de los mismos⁷.

3.1.2. ALTERNATIVAS AL GRAFITO COMO APORTE CARBONOSO EN ACEROS SINTERIZADOS

En la literatura existen pocos trabajos relacionados con la sustitución de grafito por otros materiales en la fabricación de aceros mediante metalurgia de polvos. Las ventajas de utilizar grafito radican en su capacidad de lubricación al prensar los materiales y además una buena difusión en el acero. Sin embargo, existen dos inconvenientes a la hora de utilizar el grafito: uno es el coste y el otro son los problemas existentes en la etapa de mezclado. A grandes rasgos, se puede decir que se ha trabajado fundamentalmente en dos tipos de adiciones sustitutivas al grafito en *P/M*, como son los polvos de fundición y otros derivados carbonosos.

Los primeros intentos del uso de polvos de fundición los llevaron a cabo Vlasyuk y col⁸, que emplearon diferentes mezclas de polvo de hierro y de fundición blanca. Mediante análisis dilatométrico, determinaron que, efectivamente, se producía la difusión del carbono procedente de la fundición blanca a la matriz de hierro durante el proceso térmico.

El empleo de las fundiciones grises como materia prima en pulvimetalurgia presenta diferentes ventajas⁹. Las más importantes son: poca longitud debido a la presencia de láminas de grafito bien distribuidas, son fácilmente molturables, se evita contaminación con lubricante eliminado así el proceso de desengrasado, con buena sinterabilidad y, por último, son muy abundantes en el mercado, pudiendo abaratar el coste de los aceros.

La primera tentativa de reutilización de las virutas desde un punto de vista pulvimetalúrgico se centró en aplicar las técnicas convencionales de la metalurgia de polvos, como fue la compactación, sinterización y el forjado directo de las virutas^{10,11}. Posteriormente, quedó demostrada la facilidad de molienda que presentan dichas virutas de fundición, y se fabricaron materiales a partir de polvo siguiendo el mismo proceso¹². El polvo mostraba una buena sinterabilidad y el producto final presentaba excelentes propiedades¹². También existen cálculos matemáticos teóricos mediante los cuales se determina la energía necesaria para compactar el polvo de fundición¹³. Las siguientes investigaciones que se desarrollaron ciclonaban y cribaban el polvo fabricado a partir de virutas de fundición gris para reducir el

contenido en carbono del polvo de partida, principalmente el grafito libre, hasta los niveles del 1,4%¹⁴. Estos materiales tienen buenas propiedades, tanto en estado sinterizado¹⁴ como tratados térmicamente¹⁵, y su comportamiento a desgaste es bueno¹⁶.

Los primeros trabajos relacionados con las mezclas de polvos de fundición y hierro fueron dirigidos a la posibilidad de producir cojinetes autolubricantes, en los que el grafito libre presente potenciara las propiedades lubricantes de los componentes¹⁷.

Otros autores han trabajado con virutas de fundición mezclado con polvo de hierro de alta pureza para disminuir el contenido en carbono¹⁸. Estos estudios mostraron que la presencia de óxidos superficiales en las partículas de polvo de fundición gris inhibía la difusión del carbono. La compactación uniaxial era capaz de romper la capa de óxido parcialmente, y en las zonas donde este hecho tenía lugar, la difusión del carbono era excelente. Sin embargo, la compactación no era suficiente y los óxidos de los polvos de fundición debían ser reducidos antes de su empleo.

En los últimos años^{19,20} se ha vuelto a estudiar el reciclado de virutas de fundición gris para el procesado de materiales base hierro. De nuevo se ha empleado polvo descarburado, y una vez sinterizado el material, las piezas finales muestran una buena homogeneidad microestructural, y buenos resultados desde el punto de vista del comportamiento mecánico.

La otra vía utilizada como aporte carbonoso es el empleo de derivados carbonosos procedentes de la industria petroquímica, que son más baratos que el grafito y proporcionan un mayor valor añadido a estos productos.

Existen trabajos²¹⁻²³ donde se ha estudiado la posibilidad de sustituir el grafito como aporte de carbono en los aceros pulvimetalúrgicos por mesofase (*binderless polyaromatic mesophase*, BPAM), que es un derivado carbonoso de origen petroquímico y se puede definir como un producto de pirólisis a medio camino entre una brea y un coque. Se ha trabajado con dos tipos de este producto. Por un lado, la mesofase tipo MMC119 (denominación de Repsol YPF) es un derivado carbonoso que se caracteriza por tener un alto contenido en carbono, más de un 95% en peso aproximadamente, y una apariencia de panal de abeja. Esta mesofase proviene de subproductos procedentes de la destilación del petróleo de bastante bajo contenido en heteroátomos (azufre, nitrógeno y metales de transición, principalmente) que han sido sometidos a una pirolisis convencional (a temperaturas inferiores a 500 °C y presiones de 1,0

MPa)^{24,25}, por lo que no contiene prácticamente cenizas ni contaminantes. Por otro lado, existe otro tipo de mesofase²⁶⁻³⁰ objeto de estudio procesada de manera diferente: a partir de corrientes secundarias del petróleo. Se realiza un tratamiento térmico (pirólisis) para eliminar volátiles, a temperaturas inferiores a 500 °C, sometiéndolas a una posterior extracción parcial con disolventes (175 °C aproximadamente, con tolueno o N-metil-2-pirrolidona y lavado con tolueno) para su manipulado final³¹⁻³⁴. Cualquiera de estas dos mesofases tiene un contenido en volátiles entre el 9 y el 12%. Las principales características de la mesofase son su gran resistencia a la compresión, a la abrasión y al desgaste. Además, posee una elevada porosidad, lo que le permite una fácil penetración de los gases hacia el interior que favorece la reactividad y/o rapidez de reacción.

Los primeros estudios empleando mesofase de pirólisis están basados en la obtención de diversos aceros de medio y alto contenido en carbono (0,4-1,2%), mediante pulvimetalurgia²¹. Los resultados más relevantes mostraron que la densidad en verde de los aceros con mesofase es mayor que los aceros con grafito, especialmente con bajo porcentaje de carbono. Sin embargo, la compresibilidad medida como densidad en verde frente a la densidad aparente era mayor para los aceros con grafito, ya que éste actúa como lubricante y facilita la compresión durante la compactación del material. La mesofase de pirólisis proporciona aceros de densidades de sinterización superiores al grafito, lo que indica que favorece la sinterización con efectividad, obteniéndose aceros con densidades próximas al 90% tras la compactación de simple efecto y sinterización a 1120 °C. Esta densificación se traduce en contracciones durante la sinterización. El análisis microestructural revela que el carbono de este material carbonoso difunde con facilidad en el acero. Sin embargo, el contenido final en carbono del acero es menor en aceros fabricados con mesofase que en los aceros fabricados con grafito, posiblemente por la presencia de volátiles en los primeros. Al analizar los resultados correspondientes a los ensayos de tracción, se llega a la conclusión de que en general, los aceros con mesofase presentan mejor resistencia a tracción que los aceros con grafito, sobre todo a temperaturas bajas de sinterización. Los resultados correspondientes al estudio de la porosidad de los materiales sinterizados muestran que los aceros con mesofase presentan poros aislados siendo un resultado muy positivo.

La comparación de las diferentes mesofases (de pirólisis y de pirólisis con extracción por disolventes) en aceros al carbono (0,4-0,8%) pulvimetalúrgicos²² muestra, en primer lugar, que las mesofases que incluyen en su fabricación un paso de extracción por disolventes dan

aceros con densidades en verde menores que aceros fabricados con mesofase de pirólisis o grafito. Respecto a la densidad de los materiales sinterizados, se han obtenido resultados muy similares entre el grafito y las diferentes mesofases, incluso en algunos casos superior al grafito. En cuanto a las propiedades mecánicas, los resultados obtenidos variaban mucho en función del contenido final de carbono. Los valores de resistencia llegan a ser hasta un 10% superior a los obtenidos en el grafito, en particular con la mesofase de pirólisis.

Finalmente, se realizó un estudio de las distintas propiedades de dos aceros aleados, como fueron el Astaloy Mo y Astaloy 85Mo²³, empleando como aporte carbonoso grafito natural y mesofase de pirólisis. La composición en carbono (grafito y mesofase) de los aceros estudiados fue de 0,4 y 0,8%. Los resultados de densidad en verde obtenidos para el Astaloy 85Mo fueron mejores empleando grafito que mesofase, debido a que ésta dificulta la compactación. No obstante los resultados de la densidad de sinterización, empleando una temperatura de sinterización mayor (1150 °C) fueron mejores al emplear mesofase. Al comparar los resultados, no se obtuvieron grandes diferencias entre la utilización de mesofase o de grafito como aporte de carbono, llegando incluso a obtener a veces mejores resultados con la mesofase. Analizando las propiedades mecánicas, se ha observado que el empleo de Astaloy Mo proporciona mejores resultados de dureza que los obtenidos con las probetas base Astaloy 85Mo, debido a que el primero es un polvo de acero más aleado. Sin embargo, no se observan grandes diferencias en la dureza ni en la resistencia a tracción empleando grafito o mesofase, salvo si se emplean enfriamientos lentos, en los que la mesofase mejora los valores de dureza. Para finalizar el estudio se ha visto, al igual que en otros casos, que la descarburación producida en los aceros con mesofase, cuyo contenido en carbono inicial es inferior al 100% como consecuencia de la presencia de volátiles, es mayor que si se parte de grafito.

Existen trabajos previos donde se ha estudiado el empleo de coques como aporte carbonoso sustitutivo del grafito en aceros pulvimetalúrgicos^{35,36}. Estas investigaciones mostraron que el empleo de coque verde de recarburación no es viable, ya que la compresibilidad es baja y las propiedades tras el sinterizado no mejoran respecto al empleo de grafito. Además, se mostró que el tamaño de partícula de coque a emplear era importante, ya que partículas de 80 µm de coque verde de recarburación no daban buenos resultados.

También se han empleado coques calcinados con un tamaño inferior de 50 μm y diferentes contenidos en carbono en aceros de medio y alto contenido en carbono (0,4; 0,8 y 1,2% en peso)³⁷. Los mejores resultados se obtienen para los aceros fabricados con el coque con un contenido en carbono superior. En todos los casos, se ha conseguido disminuir la porosidad al sinterizar el material. La porosidad estudiada ha revelado que el acero con coque de mayor cantidad de carbono presenta una distribución de la porosidad más homogénea, presentado un menor porcentaje de porosidad y poros más pequeños. En cuanto a las propiedades mecánicas de los materiales, dureza, resistencia a tracción y resistencia a flexión, mostraron que los aceros sinterizados con grafito presentaron valores superiores a los aceros con cada uno de los tres coques estudiados. Finalmente se observó que la descarburación en las muestras sinterizadas con coque ha sido muy importante.

3.1.3. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN PULVIMETALÚRGICOS

Durante toda la década de los 90, la preocupación por el impacto medioambiental y por mejorar la salud y seguridad en el ámbito laboral, ha quedado patente en los ciclos de producción y en la reciclabilidad de los materiales y a nivel europeo, se ha endurecido la legislación al respecto en este terreno.

El níquel es uno de los elementos de aleación más importantes empleados en la fabricación de aceros de elevada resistencia. En el mercado, existen numerosos aceros de baja aleación pulvimetalúrgicos con níquel en su composición, como por ejemplo, los tipos FL-4205 o FL-4605³⁸ o los tipos F-05N2 o F-08N2³⁹. Sin embargo, este elemento ha sido clasificado en la Unión Europea como sustancia peligrosa, concretamente como elemento cancerígeno de grado 3⁴⁰. Por todo ello, se han desarrollado a nivel europeo investigaciones acerca de aleaciones exentas de níquel con buenas propiedades. En la actualidad existen diferentes tipos de aceros con molibdeno, en los cuales, este elemento proporciona templabilidad al acero para mejorar propiedades mecánicas.

Además, los estudios muestran que otros elementos como el cromo y el manganeso mejoran la templabilidad y endurecen el acero por solución sólida. Sin embargo, debido a la complejidad en su sinterización, su uso en los años 60 se limitó al laboratorio⁴¹. Por otro lado, estos aceros son capaces de adaptarse a las nuevas necesidades del mercado.

En 1994 se inició un proyecto de investigación de la Unión Europea dentro del programa Brite Euram, cuyo título era “Desarrollo medioambiental de aceros sinterizados de elevadas prestaciones”, coordinado por el Instituto Fraunhofer de Durabilidad Estructural en Darmstadt (Alemania)⁴². Fruto de ello, la empresa sueca Höganäs AB⁴³ comienza a introducir en 1998 el cromo como elemento de aleación en el sector pulvimetalúrgico por medio del polvo prealeado con 3Cr-0,5Mo, comercializado con el nombre de Astaloy CrM. Este material se presenta como alternativa a los polvos prealeados por difusión Fe-Cu-Ni-Mo. La mayor ventaja que presenta es la relación precio/prestaciones. Teniendo en cuenta que presenta una menor compresibilidad que otros polvos, permite alcanzar unas altas densificaciones. Otra ventaja de este nuevo material es la disminución del riesgo para la salud debido a la eliminación del níquel. Desde el punto de vista medioambiental, los componentes finales fabricados con el Astaloy CrM, son completamente reciclables, desde el compacto en verde, hasta la pieza final ya sinterizada. Los componentes que se pueden fabricar son sincronizadores, engranajes, varillas de acoplamiento, ruedas dentadas, etc.⁴⁴. El polvo Astaloy CrM puede ser compactado en caliente al igual que otros polvos de hierro obteniéndose buenos resultados⁴⁵.

Los polvos de estos aceros de alto contenido en cromo tienen una gran cantidad de óxidos de cromo en la superficie que afectan al proceso de sinterización^{46,47}, ya que estos óxidos superficiales, difíciles de eliminar, afectan negativamente a la formación y crecimiento de los cuellos de sinterización, afectando también a la difusión del grafito añadido⁴⁸. Además, el cromo tiene una alta afinidad por el oxígeno. Por ello, las atmósferas de sinterización requeridas deben tener un potencial de oxígeno menor que el endogas (atmósfera reductora a neutra) para prevenir la oxidación. Por otro lado, el potencial de carbono también debe ser controlado en la atmósfera de sinterización, preferiblemente con una mezcla de N₂/H₂, con una adición de metano o propano para el control de carbono⁴⁹. Después de varios estudios, se ha llegado a la conclusión de que si se emplea metano en la sinterización, las descarburaciones producidas son menores. Las condiciones óptimas de sinterización para estos materiales son: temperatura de 1120 °C y una presión parcial de oxígeno por debajo de $5 \cdot 10^{-18}$ atm, evitando la oxidación y promoviendo la difusión, obteniéndose una actividad de sinterización eficiente entre las partículas. Si se trabaja con temperaturas del orden de 1250 °C, la reducción de óxidos es más efectiva y se pueden conseguir resistencias de 1470 MPa en los aceros templados y revenidos⁵⁰. Existen análisis realizados mediante termogravimetrías donde se observa la fuerte influencia del porcentaje en carbono y la temperatura de sinterización en la

eliminación de estos óxidos⁵¹. También existen trabajos acerca de la influencia termodinámica de las atmósferas y temperaturas de sinterización^{52,53}, siendo el carbono el principal agente reductor de los óxidos superficiales⁵⁴. Cada uno de estos efectos se refleja en la porosidad del material sinterizado⁵⁵.

Una vez sinterizados, los aceros con un 3% de cromo ofrecen un elevado límite elástico y buena resistencia a tracción. Los contenidos en carbono recomendados son del 0,4 y 0,5%. La densidad de sinterización es de 7,1 g/cm³ a 1120 °C, obteniéndose valores de límite elástico entre 550-600 MPa y resistencias a tracción de 740-870 MPa. Por otro lado, se obtienen valores de dureza que oscilan entre 240 y 280 HV₁₀. En la Tabla III.1 se muestran los datos obtenidos referentes a las propiedades mecánicas del polvo de acero Astaloy CrM con contenidos diferentes en carbono. Se observa que la densidad del material sinterizado es menor cuanto mayor es el contenido en carbono. Como era de esperar, los valores de dureza son mayores para el mayor contenido en carbono. También se ha evaluado el efecto de la sinterización y la microestructura en la resistencia a fatiga de aceros al cromo^{56,57}.

Tabla III.1.- Datos obtenidos de la evaluación de las propiedades mecánicas del Astaloy CrM con diferentes contenidos en carbono⁵⁸.

	Densidad sinterizado (g/cm ³)	Dureza HV ₁₀	Resistencia a tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Contenido en carbono (%)
Astaloy CrM + 0,3%C	7,39	283	862	1,98	0,29
Astaloy CrM + 0,4%C	7,37	304	861	1,11	0,39
Astaloy CrM + 0,5%C	7,34	353	870	0,54	0,50

Las propiedades mecánicas dependen del contenido en carbono final después de la sinterización y de la velocidad de enfriamiento⁵⁴. En general, para un contenido en carbono del 0,3% y sin enfriamiento rápido, la microestructura final obtenida es bainita, estable a velocidades de enfriamiento entre 0,5 y 1,5 °C/s. Si las velocidades de enfriamiento son más rápidas, se forma martensita, pero el material no llega a ser totalmente martensítico hasta velocidades de enfriamiento superiores a 8 °C/s⁴³. Al emplear un contenido en carbono superior (0,5%), la microestructura obtenida es martensita cuando la velocidad de enfriamiento es de 1 °C/s. Este proceso permite obtener un buen comportamiento mecánico. Empleando un contenido en carbono y una velocidad de enfriamiento determinados, se

puede conseguir una buena combinación entre resistencia y dureza. Esta templabilidad del acero se traduce en un buen comportamiento frente a desgaste⁵⁹.

Por último, mediante tratamientos termoquímicos del material, como nitruración por plasma, el cromo puede formar precipitados de nitruros y carbonitruros^{60,61}, aumentando así los valores de microdureza del material hasta los 900 HV_{0,1}. El proceso de nitruración por plasma consigue mejorar el control de la composición y uniformidad de la capa nitrurada, alcanzando una alta estabilidad dimensional. Además, gracias a la elevada dureza superficial, se consigue una alta resistencia al desgaste^{54,62,63}. La desventaja de este proceso es el tiempo necesario que se requiere para cada ciclo (de 2 a 4 h); por ello se encarece el material, y su influencia sobre la resistencia a fatiga no está clara⁶⁴. También se ha investigado la infiltración de estos materiales con cobre, obteniéndose buenos resultados⁶⁵.

Dado los problemas durante el proceso de sinterización anteriormente descritos, en 2002 aparecen nuevos polvos prealeados, de menor contenido en cromo, con composiciones Fe-1,5Cr-0,2Mo (denominado comercialmente Astaloy CrL, de la empresa Höganäs-Suecia) y Fe-1,0Cr-1,0Ni-0,8Mo (denominado Ancorsteel 4300, de la empresa Hoeganaes-EE.UU)⁶⁶, con el fin de facilitar la etapa de sinterización. Estos polvos presentan una menor templabilidad, aunque se facilitan los procesos de reducción durante la sinterización. Estos aceros se pueden sinterizar a 1120 °C, produciendo componentes con menos de 500 ppm de oxígeno⁶⁷. Se pueden llegar a alcanzar resistencias a tracción después de un tratamiento térmico de 1600 MPa⁶⁸, con un buen comportamiento a fatiga^{69,70}.

En la actualidad se están modificando estos aceros con pequeñas adiciones de manganeso. Se han evaluado los fenómenos específicos que ocurren durante la sinterización de estos materiales que tienen una gran afinidad por el oxígeno, estudiándose los efectos de la sublimación de los vapores de manganeso^{71,72}. También se ha estudiado el efecto de la atmósfera de sinterización^{73,74}, siendo crítico el control de la misma y la temperatura⁷⁵. En la literatura existen investigaciones que relacionan estos aspectos derivados de la sinterización con la microestructura y propiedades mecánicas de los materiales^{76,77}, así como el efecto de la velocidad de enfriamiento en las mismas⁷⁸. Además, se ha intentado la forja de las piezas de aceros al Cr-Mn una vez sinterizadas para la mejora de las propiedades⁷⁹.

3.2. PROCESO EXPERIMENTAL

3.2.1. MATERIAS PRIMAS

Los polvos de coque presentan en su composición compuestos volátiles, tales como benceno y tolueno. Dichos compuestos pueden actuar como reductores. Por ello se ha planteado la posibilidad de emplear los polvos de coque en la fabricación de aceros aleados con cromo. Estos aceros presentan una mayor problemática en la sinterización y el efecto beneficioso de los volátiles se puede apreciar más claramente.

Para la fabricación de los aceros sinterizados se han empleado por un lado los coques molidos anteriormente cuyos valores correspondientes al parámetro D50 se muestran en la Tabla III.2. y dos materiales procedentes de la empresa Höganäs, un polvo de hierro ASC 100.29 para fabricar un acero al carbono y un polvo de acero Astaloy CrM para fabricar un acero de baja aleación. En todos los casos también se ha empleado grafito natural Ismaf (cuyas características se indican en el Capítulo II de esta memoria), como material de referencia, para fabricar los diferentes aceros con las mismas composiciones e idénticas condiciones de procesado.

Tabla III.2.- Parámetro D50 de los diferentes coques molidos.

Tipo de coque	Tiempo de molienda (h)			
	1	2	4	16
Coque de recarburación C1.5	11,64	12,68	13,55	9,55
Coque regular C3.5	15,72	16,34	18,24	15,29
Coque combustible C4.9	32,29	22,48	32,27	34,89

El ASC 100.29 es un polvo de hierro con una pureza y compresibilidad muy elevadas. Se pueden producir con este polvo compactos en verde con densidades de hasta $7,2 \text{ g/cm}^3$. Así, con un único prensado y un sinterizado, se pueden tener piezas de elevada densidad, mientras que con la mayoría de los otros polvos sería necesario un doble prensado y un sinterizado. La vida de los útiles de prensado se alarga con este tipo de material debido a su alta pureza y compresibilidad. Este material es adecuado para piezas estructurales de alta densidad, y como material base para aplicaciones magnéticas⁸⁰. El Astaloy CrM es un polvo de acero de alta templabilidad y puede dar altas resistencias y durezas después de la sinterización. Es adecuado para sinterizar a alta temperatura, *sinterhardening* y nitruración por plasma. Ambos polvos son atomizados en agua. La composición química de los polvos ASC 100.29 y Astaloy CrM, así como sus propiedades físicas más importantes se detallan en la Tabla III.3⁸⁰.

Tabla III.3.- Composición química de los polvos metálicos empleados⁸⁰.

		POLVO METÁLICO	
Composición química		ASC 100.29	Astaloy CrM
	Fe	Base	Base
	Pérdidas al H ₂	0,09 %	--
	O	0,08 %	0,25 %
	C	0,002 %	<0,01 %
	Mo	--	0,5 %
	Cr	--	3,0 %
Densidad aparente (g/cm ³)		2,99	2,90 (con lubricante)
Velocidad de flujo (s/50g)		24	25 (con lubricante)
Densidad en verde a 600 MPa (g/cm ³)		7,20	6,95
Granulometría		> 212 μ m: 0 % > 150 μ m: 7 % < 45 μ m: 24 %	> 212 μ m: 0 % > 150 μ m: 10 % < 45 μ m: 19 %

En la Figura 3.2 se muestran las micrografías de los polvos metálicos y se aprecia la morfología de las partículas de cada uno de los polvos. En ambos casos, la morfología observada corresponde a partículas irregulares, típicas de polvos atomizados en agua. Se ha procedido a la fabricación de aceros pulvimetalúrgicos empleando las técnicas convencionales en su procesado, tales como compactación uniaxial y sinterización. Como ya se ha indicado, se han fabricado dos aceros diferentes: un acero al carbono empleando el polvo ASC 100.29 y un acero de baja aleación empleando el polvo Astaloy CrM.

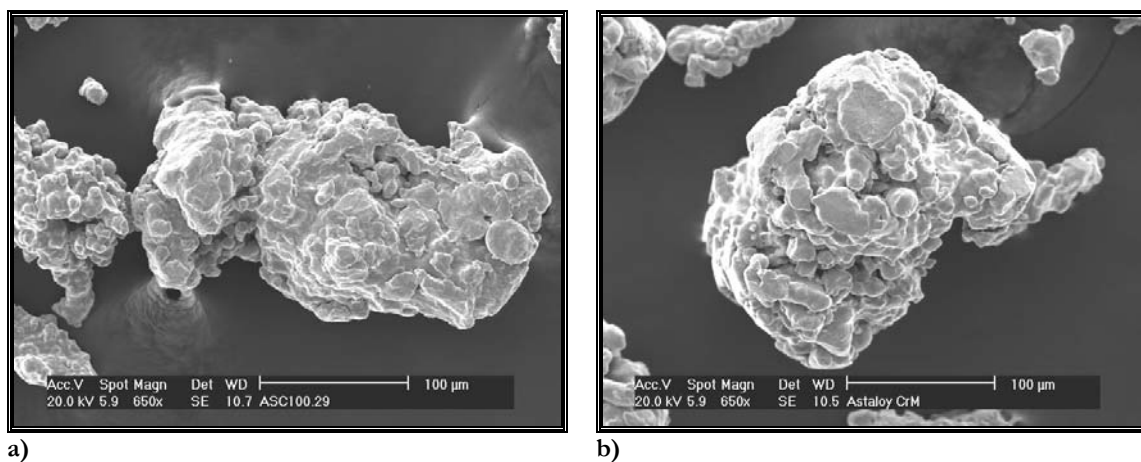


Figura 3.2.- Micrografías de los polvos metálicos de partida. a) Polvo de hierro ASC 100.29 y b) polvo de acero Astaloy CrM.

3.2.2. CONSOLIDACIÓN DE LOS MATERIALES

Se han fabricado aceros pulvimetalúrgicos empleando técnicas convencionales en su procesamiento (Figura 3.1), tales como la compactación uniaxial y la sinterización siguiendo el proceso pulvimetalúrgico.

En los aceros al carbono, se ha empleado como adición de carbono, el coque regular C3.5 molido a diferentes tiempos de molienda (1, 2, 4 y 16 h) a 400 rpm, fabricado como se indica en el Capítulo II de esta memoria. El contenido en carbono nominal empleado para la fabricación de estos aceros ha sido de 0,4% y 0,8%.

En el caso de los aceros de baja aleación, se han fabricado aceros con el 0,4 y 0,5% de carbono, empleando adiciones de carbono de cada uno de los tres coques (coque de recarburación C1.5, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9) molidos durante 1, 2 y 4 h a 400 rpm. Además, se han fabricado aceros de 0,2% de carbono nominal a partir de los polvos molidos durante 1 h a 400 rpm de los tres coques disponibles. Para finalizar el estudio, se han fabricado aceros con un contenido nominal en carbono del 0,8% y 0,9% a partir de coque regular C3.5 molido durante 1, 2, y 4 h a 400 rpm. La Tabla III.4 resume cada una de las mezclas estudiadas, indicando el aporte de carbono en cada caso, así como los diferentes tipos de coques molidos a diferentes tiempos.

Tabla III.4.- Composiciones base de los aceros fabricados. Para cada coque se indican las horas de molienda del polvo.

		COQUES		
Polvo de partida	% carbono nominal	C1.5	C3.5	C4.9
ASC 100.29	0,4	-----	1-2-4-16	-----
	0,8	-----	1-2-4-16	-----
Astaloy CrM	0,2	1	1	1
	0,4	0,5	1-2-4	1-2-4
	0,8	0,9	-----	1-2-4

La justificación de esta selección de coques se ha basado en los resultados obtenidos en el estudio derivado de la molienda, así como en todos los parámetros analizados. La elección del coque regular C3.5, en mayor medida, ha sido debida al intento de ponerlo a servicio de la industria, puesto que los otros dos coques, de recarburación C1.5 y combustible C4.9, se comercializan más fácilmente debido a que en el primer caso (coque de recarburación C1.5) se trata de un coque más limpio y su uso mayoritario es en acerías y para el caso del coque

combustible C4.9, su mayor aplicación es como combustible en centrales térmicas y cementeras, al tener un alto poder calorífico.

Se ha realizado un estudio comparativo de los aceros al carbono y de los aceros de baja aleación con un acero fabricado con grafito cuyas características aparecen en el Capítulo II con el fin de evaluar de manera comparativa las propiedades entre los diferentes aceros.

El sistema formado por el acero base (ASC 100.29 o Astaloy CrM) y el coque molido ha sido mezclado en una túrbula durante 30 minutos para conseguir una adecuada homogeneidad. Posteriormente se han compactado uniaxialmente con una prensa de simple efecto, aplicando una presión de 700 MPa. El peso aproximado de cada muestra fue de 18 g para piezas con forma de probetas de tracción (empleadas para los aceros al carbono) y 8 g para piezas con forma de flexión (empleadas para los aceros de baja aleación). La justificación de esta selección reside en la dureza final del material obtenido para los aceros con Astaloy CrM, ya que el material, al ser ensayado a tracción, se resbala en muchos casos y en otros, se produce su rotura por la cabeza de la probeta. La etapa final del proceso consiste en una sinterización de las probetas en verde en un horno industrial continuo en una atmósfera reductora de $95\text{N}_2/5\text{H}_2$ a 1120 °C durante 30 minutos, en condiciones estándar de calentamiento y enfriamiento rápido (por convección sobre placa de grafito).

3.2.3. CARACTERIZACIÓN DE ACEROS SINTERIZADOS

Una vez prensadas y sinterizadas las probetas de los dos tipos de acero evaluados, éstas se han caracterizado empleando diferentes técnicas y ensayos para evaluar sus propiedades. Se han realizado los siguientes estudios:

- a) **Densidad en verde y densidad del sinterizado**⁸¹. Este estudio permite cuantificar el grado de densificación de los materiales después de los procesos de compactación y sinterización. La densidad en verde se ha medido a partir de los datos de pesada y los datos geométricos de las piezas. La densidad de sinterizado se ha evaluado aplicando el principio de Arquímedes. Las piezas han sido selladas mediante la aplicación de una pintura impermeable ($\rho=1,47 \text{ g/cm}^3$), y la pesada se ha realizado en medio líquido acuoso ($\rho=1 \text{ g/cm}^3$) a 25 °C. Se han realizado tres medidas para cada pieza y se ha determinado el valor de la densidad como la media de los tres valores.

- b) **Variación dimensional.** Esta propiedad proporciona información sobre la contracción o hinchamiento sufrido por el material durante el proceso de sinterización, siendo un parámetro que hay que controlar cuidadosamente. La norma ISO 4492⁸² indica que se pueden medir tres tipos de cambios dimensionales. En este trabajo se han evaluado dos variaciones dimensionales: la que se produce entre la matriz y el material sinterizado; y la que se produce entre la pieza en verde y el material sinterizado. La variación dimensional ha sido medida en la dirección longitudinal de todas las probetas.

La fórmula empleada para su determinación es la siguiente:

$$VD(\%) = \frac{L_P - L_M}{L_M} \cdot 100$$

para la longitud mayor, donde L_P es la longitud final de la pieza sinterizada en la dirección mayor, L_M es la longitud de la matriz en su dirección mayor si se evalúa la variación dimensional respecto a la matriz (que en el caso de las probetas de tracción es de 74,40 mm y para las probetas de flexión es un valor de 31,28 mm) o la longitud de la pieza en verde si se evalúa la variación dimensional respecto a la pieza en verde. Para las medidas realizadas se ha empleado un calibre digital marca TESA.

- c) **Análisis químico.** Para determinar los contenidos atómicos de carbono y de oxígeno en las piezas sinterizadas, se han realizado una serie de medidas mediante un equipo LECO CS-200. Para la determinación del carbono se necesita 1 g de muestra y se quema mediante inducción en una atmósfera de oxígeno, formándose dióxido de carbono que se cuantifica con un detector de infrarrojos. Esto es muy útil para determinar el grado de la posible reacción de decarburación que tiene lugar durante el proceso de sinterización. Para determinar el oxígeno se ha empleado un equipo LECO TC-500 en el cual se pone entre 0,1-1,2 g de muestra en un pocillo de grafito. La muestra se funde y se forma monóxido que se mide con un detector de infrarrojos. El oxígeno solo se ha medido en algunos aceros de baja aleación.
- d) **Dureza Vickers⁸³.** La dureza Vickers (HV_{30}) ha sido medida utilizando un durómetro Vickers GNEHM-HORGEN, modelo OM-150. Para la realización del ensayo se ha aplicado una carga de 30 kg y se ha hecho la media de las diagonales de la huella. Se han realizado 10 medidas sobre cada material. Paralelamente se ha evaluado la microdureza

Vickers empleando el mismo equipo y aplicando una carga de 1 kg. Además se ha calculado el cociente $W_{\text{elástico}}/W_{\text{total}}$.

- e) **Ensayo de flexión en tres puntos**⁸⁴. Se ha empleado una máquina universal de ensayos Microtest con una célula de carga de 5 kN con una velocidad de carga de 1 mm/min. Durante el ensayo se han registrado los datos de fuerza y mediante un palpador se han registrado los datos de desplazamiento vertical. Así, se han calculado la resistencia a flexión y la deformación (ϵ) que sufre el material durante el ensayo de flexión en tres puntos.

$$R_{\text{flexión}}(\text{MPa}) = \frac{3 * F * L}{2 * b * h^2}$$

$$\epsilon(\%) = \frac{6 * \delta * h}{L^2} * 100$$

donde F es la carga máxima aplicada antes de la rotura (N), δ es la flecha que se alcanza en la rotura de la probeta (mm), L la distancia entre apoyos (23,81 mm), b es la anchura de la probeta (mm) y h es el espesor de la probeta (mm).

- f) **Ensayo de tracción**^{85,86}. Los ensayos se han realizado en una máquina universal de ensayos Microtest seleccionando una velocidad de 1 mm/min y empleando una célula de carga de 20 kN. Se ha medido la resistencia a tracción a partir de la fuerza máxima y de la sección del material. También se ha evaluado el alargamiento que han experimentado las probetas una vez finalizado el ensayo, teniendo en cuenta que la distancia entre marcas siempre ha sido de 35 mm.
- g) **Análisis microestructural**. El análisis de la microestructura de los materiales sinterizados se ha llevado a cabo mediante microscopía óptica. La preparación metalográfica se ha hecho siguiendo el método convencional a partir de un corte transversal del material, embutición en resina, desbaste hasta grado 1000 y un pulido final con alúmina de 0,3 μm . Las probetas fueron atacadas con nital al 2%, óptimo para revelar la estructura de los aceros⁸⁷.
- h) **Estudio de la porosidad**. La porosidad es un parámetro importante que se debe controlar en la fabricación de los aceros pulvimetalúrgicos. La preparación de las probetas para el estudio de porosidad ha consistido en un pulido de la muestra con

alúmina de 0,3 μm . Para ello se ha medido la porosidad superficial de los materiales fabricados, empleando un microscopio óptico y un programa de análisis de imagen (IMAGE PROPLUS 3.0), acoplado al banco metalográfico.

- i) **Análisis de fractura.** Después del ensayo de flexión y de tracción, se ha analizado la fractura de las probetas mediante MEB. La fractografía es una herramienta indispensable para establecer relaciones entre las propiedades mecánicas finales de los materiales⁸⁸.

- j) **Análisis estadístico.** Para concluir el estudio de los materiales sinterizados se ha procedido a realizar un análisis estadístico sobre algunos materiales utilizando como herramienta el diseño factorial. El diseño factorial⁸⁹ evalúa todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada ensayo completo o réplica del experimento. Se emplea en experimentos en los que intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de éstos sobre una respuesta. Para el desarrollo del análisis estadístico se ha utilizado el programa Statgraphics Plus 4.1. Esta técnica se ha empleado con éxito anteriormente en la evaluación de la influencia de factores de diseño en otros materiales pulvimetalúrgicos^{88,90-94}.

3.3. RESULTADOS

3.3.1. ACEROS AL CARBONO

Como aparece en la Tabla III.4, se han preparado probetas de acero al carbono a partir de mezclas de ASC100.29 y coque regular C3.5 con un contenido en carbono nominal del 0,4 y 0,8% en peso. Para la comparación de las propiedades de los aceros se han preparado probetas con iguales proporciones pero utilizando grafito natural como material de referencia. A continuación, se detallan los resultados obtenidos de cada una de las propiedades evaluadas de los aceros al carbono preparados.

a) Compresibilidad

Los resultados de la densidad en verde y la densidad en verde relativa correspondientes a los aceros al carbono preparados a partir de mezclas con coque regular C3.5 y grafito se muestran en la Figura 3.3. Se observa que para un 0,4% de carbono, en general, la densidad en verde se mantiene constante con el tiempo de molienda y que los valores son inferiores para las probetas a partir de coques si se comparan con los valores obtenidos a partir de grafito. Para un 0,8% de carbono se observa un ligero descenso con el tiempo de molienda. La gráfica correspondiente a la densidad relativa (Figura 3.3 (b)) muestra que los valores obtenidos para las probetas con coque regular C3.5 son superiores a los obtenidos para las probetas con grafito, excepto para un 0,4% de carbono molido 4 h. Este efecto es más acusado para un 0,8% de carbono. En todos los casos, los errores obtenidos en las medidas son siempre inferiores al 1%.

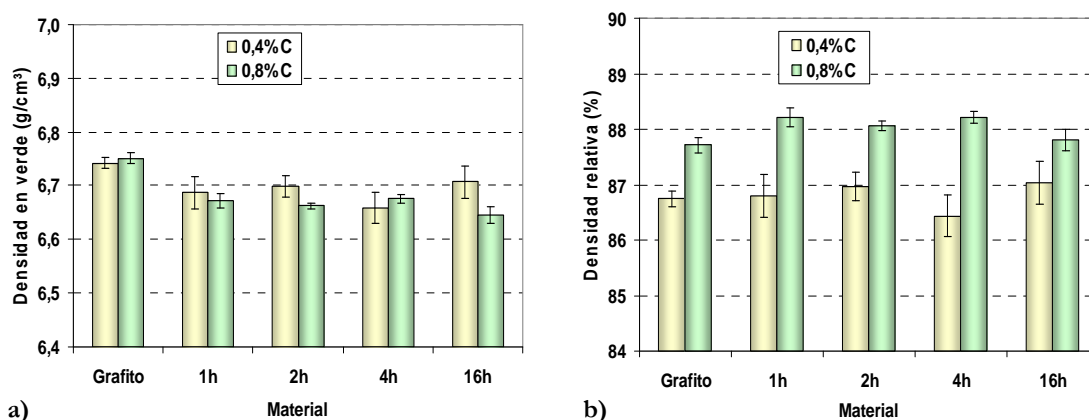


Figura 3.3.- Densidad en verde (a) y densidad en verde relativa (b) correspondientes al acero ASC 100.29 con el grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

b) Sinterización

Al llevar a cabo la sinterización de los materiales a partir de las mezclas con grafito y con coque regular C3.5 como aporte carbonoso, se han obtenido materiales cuyas densidades de

sinterizado se muestran en Figura 3.4 (a). Se observa que para un 0,4% de carbono, la densidad del acero con grafito es superior al resto de aceros con coque, excepto para 1 h de molienda. Sin embargo, para un 0,8% de carbono no existe una tendencia clara, ya que se observa una disminución en la densidad del sinterizado con el tiempo de molienda y un posterior aumento cuando se alcanzan las 4 h de molienda, finalizando en un descenso al cabo de las 16 h. En todos los casos las barras de error se solapan, por lo que las tendencias hacen referencia a valores medios. Como ocurre en el apartado anterior, los errores obtenidos en las medidas son siempre inferiores al 1%. Si se representan los datos obtenidos para el parámetro de densificación (Figura 3.4 (b)), se comprueba que, a pesar de tener las piezas a partir de los coques molidos unos valores inferiores de densidad en verde, aparentemente, los aceros fabricados con los coques molidos densifican mejor que los aceros fabricados con grafito.

Cuando se comparan los valores obtenidos con el porcentaje en carbono 0,4% nominal y 0,8% nominal, se observa como siempre, independientemente de cual sea la naturaleza del aporte carbonoso, se obtienen unos valores superiores para el 0,4% nominal de carbono. Además, la densificación es máxima para las piezas obtenidas a partir de la mezcla con coque molido 1 h. Para las probetas con un 0,8% nominal, la densificación es superior cuando se utiliza coque reglar C3.5. Además, se observa un efecto positivo del proceso de molienda con la densificación, ya que existe un aumento gradual según aumenta el tiempo de molienda.

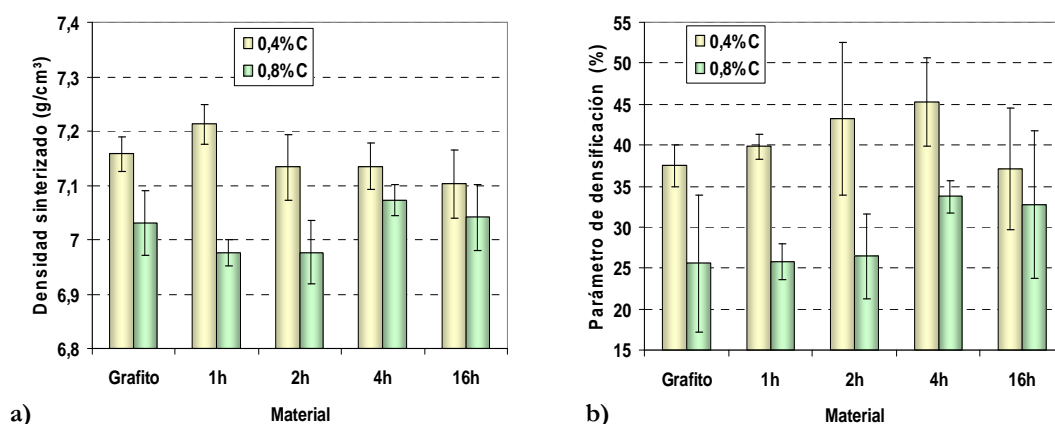


Figura 3.4.- Densidad de sinterizado (a) y parámetro de densificación (b) de los aceros al carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

c) Variación dimensional

En la Figura 3.5 se ha representado la variación dimensional de las piezas sinterizadas para los dos contenidos en carbono, respecto a los compactos en verde (Figura 3.5 (a)) y respecto a la

matriz (Figura 3.5 (b)), tanto para los materiales con grafito como con coque regular C3.5. En la Figura 3.5 (a) se observa cómo existen variaciones dimensionales negativas lo que significa que se han producido contracciones. Si se comparan las contracciones según la naturaleza del material carbonoso utilizado, se observa una mayor variación del volumen al utilizar el coque regular C3.5 y mayor porcentaje de carbono, es decir, un 0,8% nominal. En la Figura 3.5 (b) se muestra la variación dimensional positiva que tiene lugar al comparar con las dimensiones de la matriz. Se observa cómo en general, el hinchamiento de las piezas es mayor utilizando grafito como aporte de carbono. Analizando el efecto del proceso de molienda en el hinchamiento de los aceros, se observa un comportamiento diferenciador, excepto en la probeta con un 0,4% nominal y coque regular C3.5 molido 16 h, en las que se alcanzan hinchamientos al menos similares a los observados en el caso del grafito, y muy superiores al resto de probetas con coque regular C3.5.

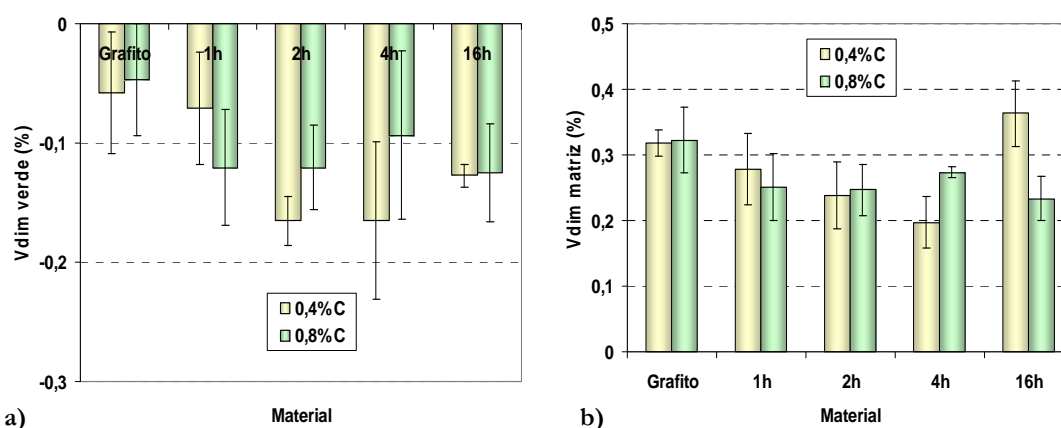


Figura 3.5.- Variación dimensional en verde (a) y respecto a la matriz (b) de los aceros al carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

d) Contenido en carbono

Otro aspecto importante que cabe destacar es la evaluación de las posibles pérdidas de carbono en los aceros durante el proceso de sinterización. En la Figura 3.6 se ha representado el contenido en carbono final de la mezcla compuesta por el hierro ASC 100.29 más el material carbonoso (grafito o coque regular C3.5), después del proceso de sinterización. Se puede determinar que independientemente de la naturaleza del material carbonoso, el contenido en carbono final de las piezas es 0,28% (partiendo de un 0,4% nominal) lo que significa que existe una pérdida del 0,12% en las condiciones de sinterización. En las probetas con un 0,8% nominal de carbono durante la etapa de sinterización se ha perdido un 0,23% de carbono, independientemente de que en la mezcla se utilice grafito o coque regular C3.5. Se aprecia que para un contenido en carbono del 0,4% nominal, los valores del contenido final de carbono tanto de los aceros obtenidos a partir del grafito como del coque regular C3.5, son

muy similares entre sí. Este hecho también es observado para las piezas con un porcentaje de 0,8% nominal de carbono, donde el valor final del porcentaje de carbono es muy parecido entre todos los materiales.

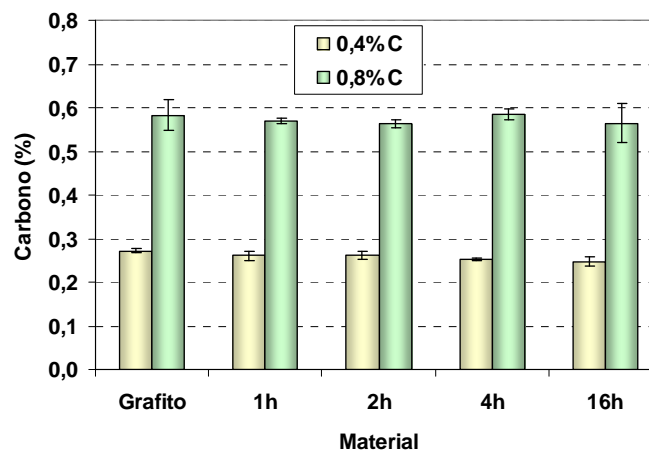


Figura 3.6.- Porcentaje de carbono de los aceros al carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

e) Porosidad

En los materiales sinterizados las propiedades finales dependen de la cantidad de poros, forma, tamaño y distribución de los mismos. Mediante análisis de imagen se ha evaluado el porcentaje de porosidad para cada uno de los materiales estudiados. En la Figura 3.7 y Figura 3.8 se muestran las micrografías correspondientes al estudio realizado de porosidad. Se observan grandes similitudes de poros y distribución de los mismos a lo largo de las diferentes probetas, independientemente de la naturaleza del material carbonoso (grafito o coque regular C3.5) y del contenido nominal en carbono (0,4% ó 0,8%). Las micrografías muestran unas zonas oscuras perfectamente definidas correspondientes a los poros existentes del material, de tamaño pequeño y acordes con el tipo de material. Las zonas claras corresponden a la matriz del material.

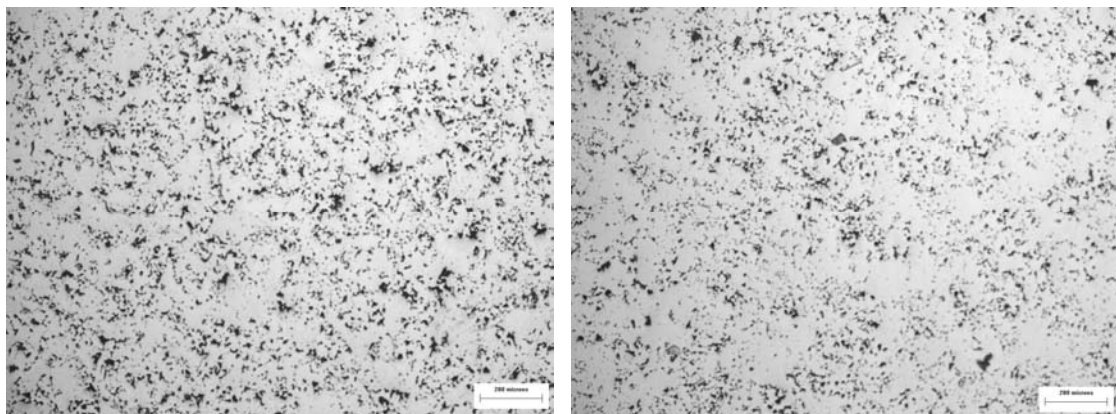


Figura 3.7.- Micrografías correspondientes a la porosidad de los aceros al carbono con 0,4% (izquierda) y 0,8% (derecha) fabricados con grafito.

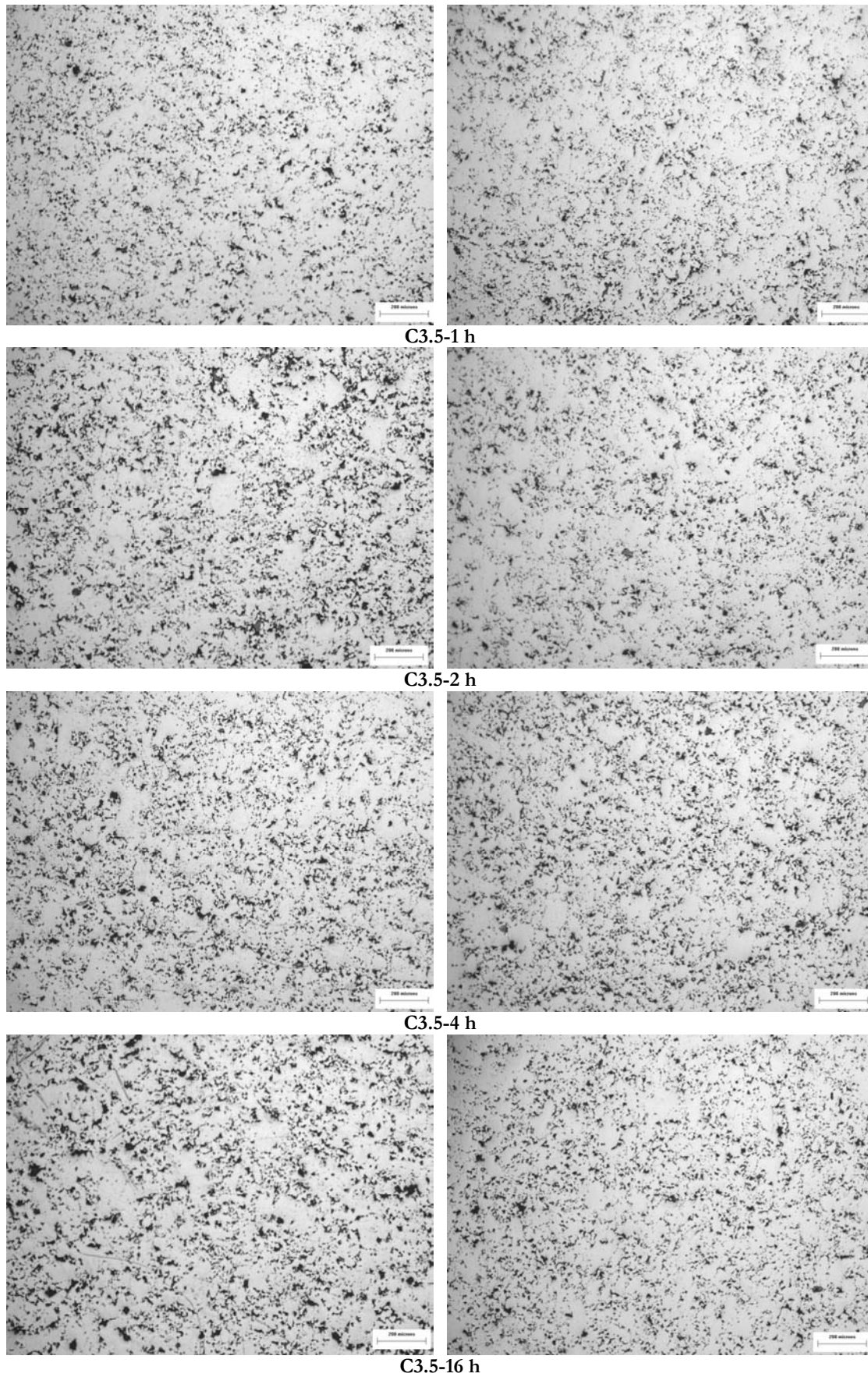


Figura 3.8.- Micrografías correspondientes a la porosidad de los aceros al carbono con 0,4% (izquierda) y 0,8% (derecha) fabricados coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

En la Figura 3.9 se ha representado el porcentaje de porosidad de los aceros con grafito y con coque regular C3.5 molido a diferentes tiempos. Al estudiar los resultados obtenidos para la porosidad, se observa una similitud de resultados entre los distintos tipos de acero fabricados, tanto con grafito y con coque regular C3.5, es decir, no hay grandes variaciones de porosidad al emplear un derivado carbonoso de naturaleza diferente. En general, al comparar los dos porcentajes de carbono nominales con los que se ha trabajado en la fabricación de los aceros, un 0,4% y 0,8% de carbono, el porcentaje de porosidad es menor para un contenido en carbono del 0,4%.

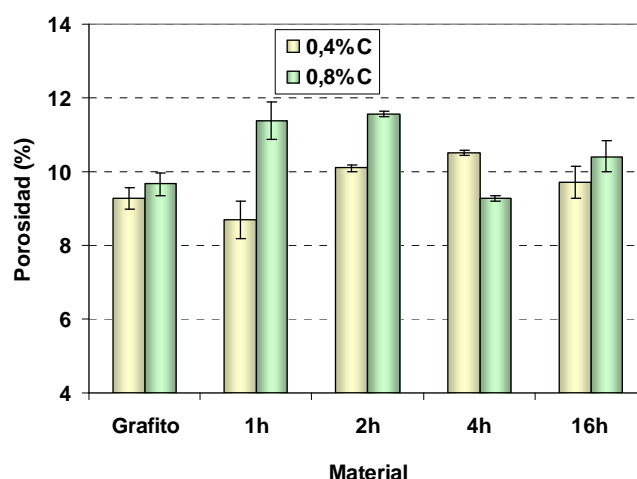


Figura 3.9.- Porcentaje de porosidad de los aceros al carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

f) Microestructura

En la Figura 3.10, Figura 3.11 y Figura 3.12 se muestran las micrografías de los aceros al carbono con un 0,4% y 0,8% nominal de carbono fabricados con grafito y con coque regular C3.5. Se observa que en la microestructura de los aceros no existen diferencias según sea la naturaleza del material carbonoso utilizado, ya sea grafito o coque regular C3.5. En los aceros al carbono con un 0,4% nominal, la ferrita es el microconstituyente mayoritario y además se pueden observar zonas con microestructura de perlita, además de poros que se corresponden con las zonas negras (Figura 3.10 y Figura 3.11).

El aumento del carbono en la mezcla desde un 0,4% a 0,8% provoca que aumente la cantidad de perlita presente en el material sinterizado (Figura 3.10 (b) y Figura 3.12). Para un 0,8% de carbono nominal se observa una mayor presencia de las colonias de perlita, formadas por láminas alternadas de ferrita y cementita. Con los aumentos de las micrografías no es fácil distinguir las capas oscuras de cementita ya que éstas son muy delgadas. Las microestructuras

observadas tanto para los aceros con un 0,8% nominal a partir de grafito como coque regular C3.5 son muy similares y no se pueden apreciar grandes diferencias.

En general, y para ambos contenidos en carbono nominales, la distribución de granos es muy homogénea, no existiendo gran variedad entre el tamaño de grano de los microconstituyentes y los poros. El tamaño de grano de los microconstituyentes, se puede decir que presentan un entorno a 15 ó 20 μm lo cual significa que el tamaño de grano es fino⁹⁵. Esto se va a ver reflejado en las propiedades mecánicas del material, ya que al tener un tamaño de grano fino, el material será más duro y más resistente que un material de grano grueso, ya que éste presenta un mayor número de tensiones.

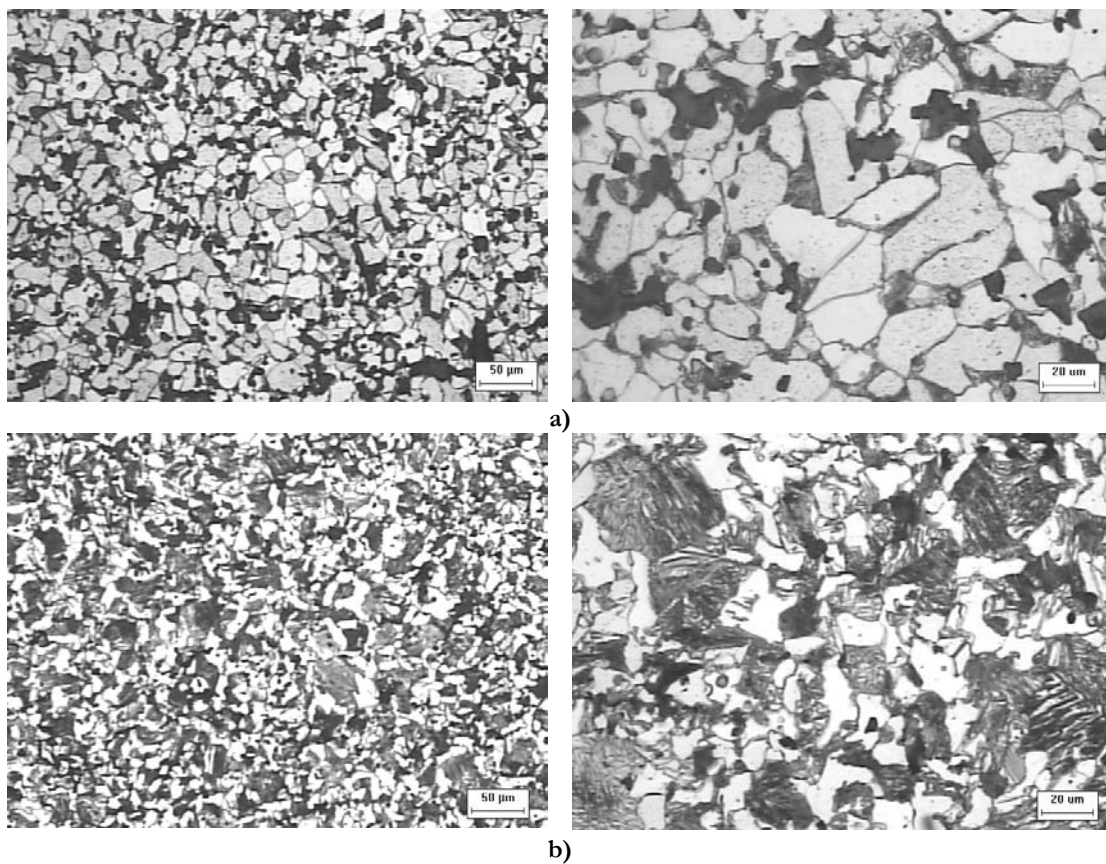


Figura 3.10.- Microestructura de los aceros al carbono con 0,4% (a) y 0,8% (b) de carbono nominal fabricados con grafito.

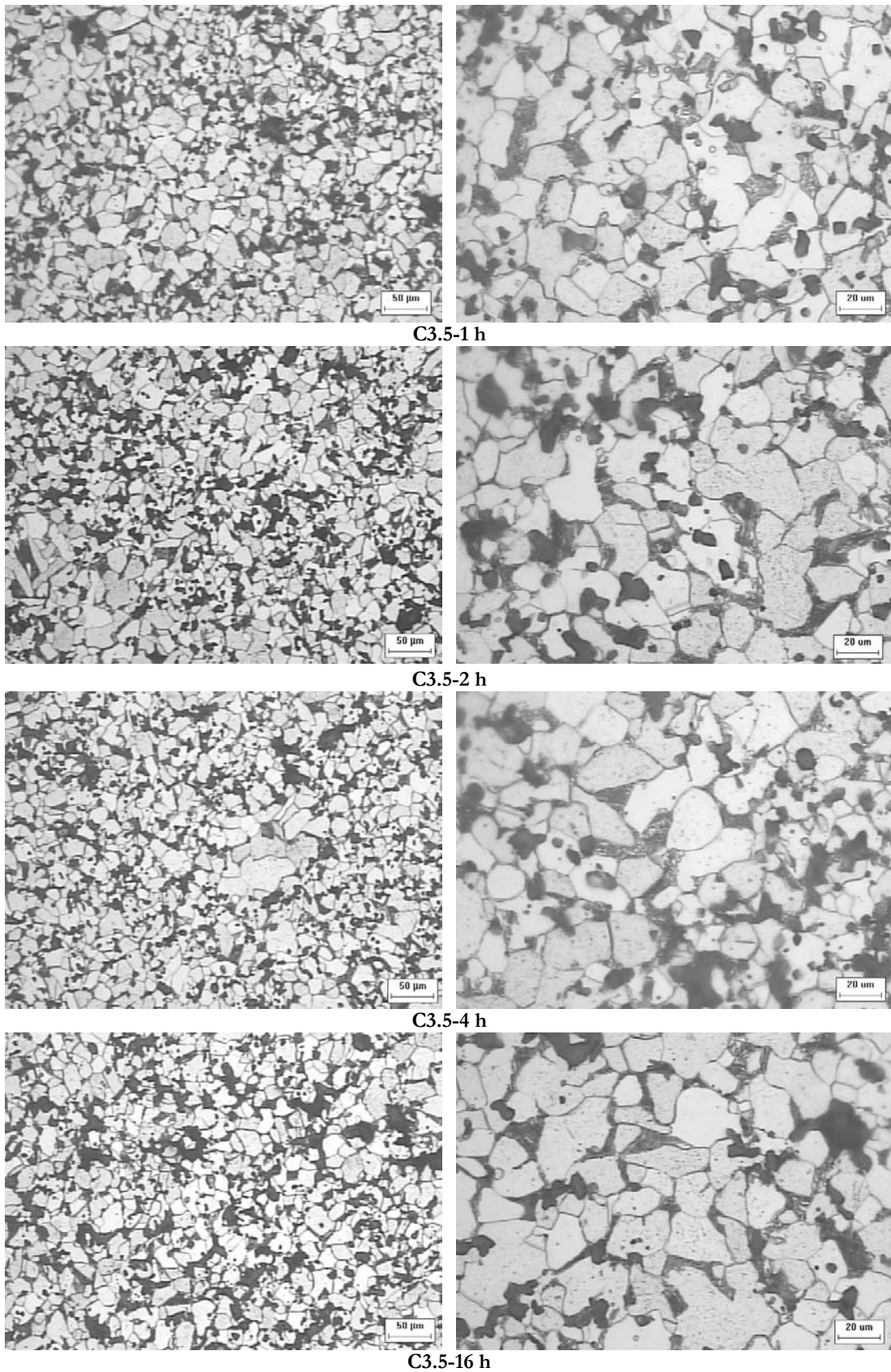


Figura 3.11.- Microestructura de los aceros al carbono con 0,4% de carbono fabricados con coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos. Las micrografías de la derecha corresponden a un detalle de la micrografía de la izquierda.

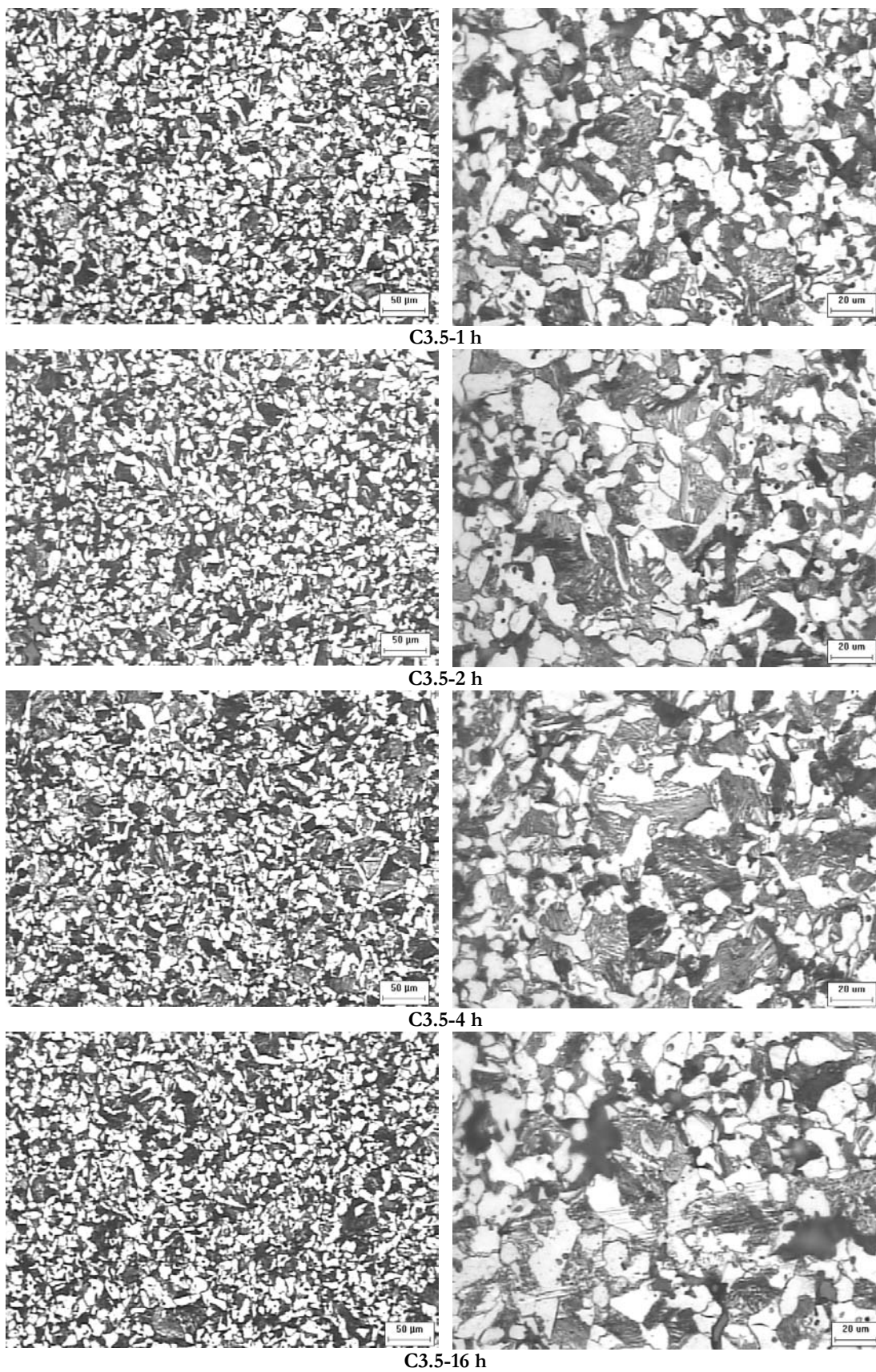


Figura 3.12.- Microestructura de los aceros al carbono con 0,8% de carbono fabricados coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos. Las micrografías de la derecha corresponden a un detalle de la micrografía de la izquierda.

g) Propiedades mecánicas

Se han evaluado las siguientes mecánicas: resistencia a tracción (Figura 3.13 (a)), alargamiento a rotura (Figura 3.13 (b)) y dureza HV_{30} (Figura 3.14), así como microdureza HV_1 del material (Figura 3.15).

La Figura 3.13 (a) muestra claramente que los valores de resistencia a tracción son muy similares para los aceros con el mismo contenido en carbono. No obstante, independientemente de cual sea la naturaleza del material carbonoso inicial y del tiempo de molienda de las muestras con coque regular C3.5, al comparar la influencia del contenido en carbono, se observa una mayor resistencia a tracción en las probetas con mayor contenido en carbono nominal (0,8%). No obstante, las diferencias son casi despreciables, salvo entre las muestras con coque regular C3.5 molido 16 h. El alargamiento a rotura (Figura 3.13 (b)) es mayor para los aceros cuyo contenido en carbono nominal es del 0,4% que para los aceros cuyo contenido en carbono nominal es del 0,8%, que son menos dúctiles y más resistentes y a su vez más duros. Al evaluar la influencia al utilizar grafito o coque regular C3.5, se puede observar como los valores de alargamiento correspondientes al 0,4% nominal de carbono permanecen casi constantes, mientras que para un 0,8%, el alargamiento es significativamente inferior para la probeta de acero con grafito.

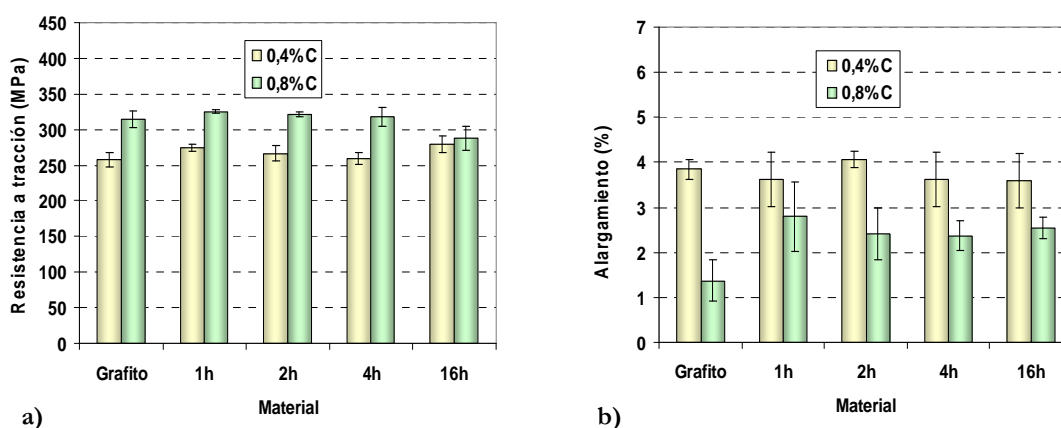


Figura 3.13.- Resistencia a tracción (a) y alargamiento a rotura (b) de los aceros al carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

En la Figura 3.14 se han representado los valores de dureza obtenidos para los dos contenidos en carbono estudiados de los aceros con grafito y con coque regular C3.5. Se observa que para el caso de un 0,4% de carbono, la dureza del acero con el coque aumenta ligeramente con el tiempo de molienda y además son ligeramente superiores a los medidos a partir de las probetas de grafito. Los valores de dureza obtenidos para un contenido superior

en carbono nominal del 0,8% son mayores respecto a los de un 0,4% de carbono, y están próximos a los valores obtenidos en las piezas de acero a partir de la mezcla con grafito.

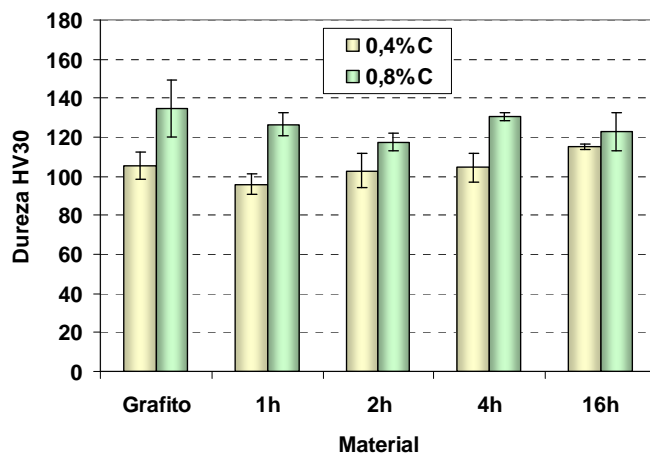


Figura 3.14.- Dureza de los aceros al carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

También se ha evaluado la microdureza en el interior de los compactos, empleando una carga de 10 N, para eliminar el efecto de la porosidad superficial del material. En la Figura 3.15 (a) se muestran los valores medios obtenidos de microdureza de los aceros al carbono con un 0,4 y 0,8% de carbono nominal. Como norma general, un 0,8% de carbono nominal proporciona mayores valores de microdureza que las muestras con un 0,4% de carbono nominal. También se observa que la microdureza para el acero con grafito alcanza valores más altos para ambos contenidos en carbono, exceptuado el acero con coque regular C3.5 con 1 h de molienda y con un 0,4% de carbono. En la Figura 3.15 (b) se muestra el cociente $W_{elástico}/W_{total}$, que va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de molienda para un 0,4% de carbono, respecto al material con grafito y según aumenta el tiempo de molienda. Comparando la influencia del porcentaje de carbono nominal añadido, se observa como el cociente $W_{elástico}/W_{total}$ es siempre superior para las muestras con mayor porcentaje en carbono (0,8%).

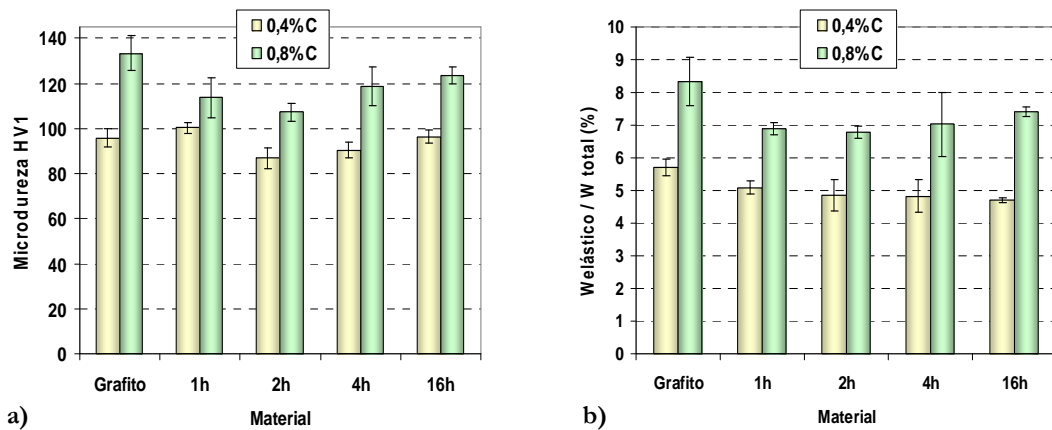


Figura 3.15.- Microdureza (a) y Welástico/Wtotal (b) de los aceros al carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

h) Fractura

En la Figura 3.16 se muestran dos micrografías de la superficie de fractura correspondientes a las probetas ensayadas a tracción, una a partir de grafito y otra a partir de coque regular C3.5 a igual contenido en carbono nominal (0,4%). Se han seleccionado dos fractografías debido a que son representativas de la microestructura correspondiente al resto de probetas. En ambos casos se observa que la fractura predominante es dúctil, ya que la superficie de fractura es una superficie muy irregular, donde se observa la formación de microcavidades internas que finalmente no pueden soportar la tensión aplicada originándose la fractura final de la pieza.

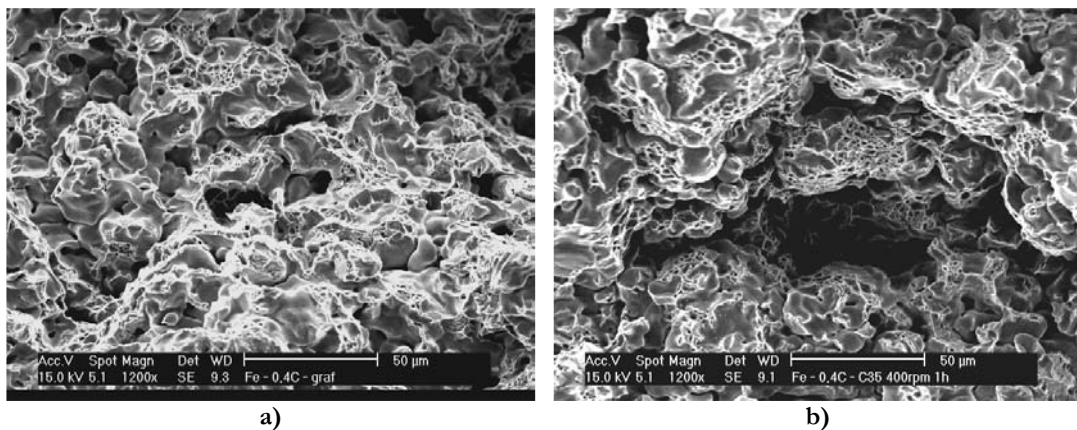


Figura 3.16.- Micrografías de los aceros al carbono con 0,4% de carbono fabricados con grafito (a) y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a 1 h de molienda (b).

En la Figura 3.17 se muestran otras dos micrografías de la superficie de fractura correspondientes a las probetas ensayadas a tracción cuyo contenido en carbono es del 0,8%. Para ambos aceros, fabricados tanto con grafito como con coque regular C3.5 molido durante 1 h, se aprecia claramente que el tipo de fractura predominante es dúctil, no existiendo

diferencias significativas entre los aceros estudiados tanto con grafito como con coque regular C3.5.

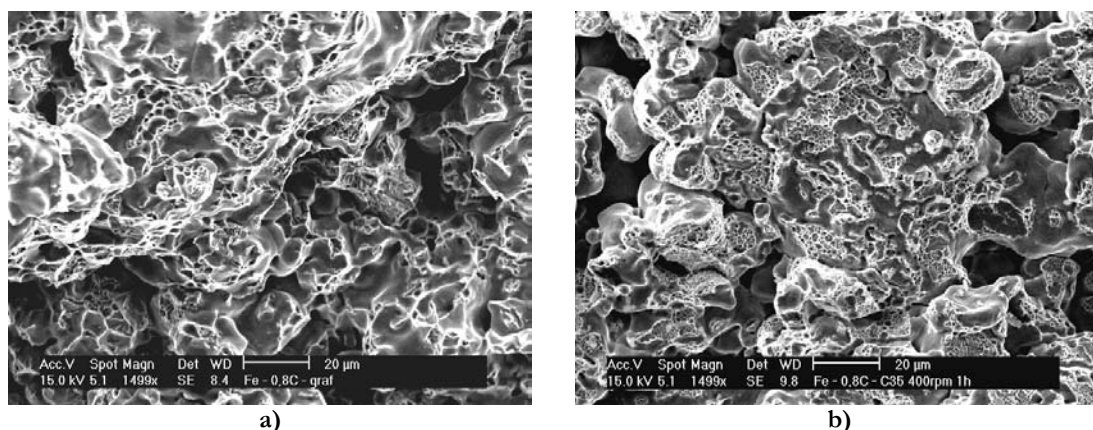


Figura 3.17.- Micrografías de los aceros al carbono con 0,8% de carbono fabricados con grafito (a) y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a 1 h de molienda (b).

A continuación, en la Figura 3.18 se muestran dos detalles de la fractura del acero fabricado con un 0,8% de grafito y acero fabricado con un 0,4% de coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante 1 h de molienda. En la Figura 3.18 (a) se observa un detalle de la perlita y de su rotura en láminas, mientras que en la Figura 3.18 (b) se aprecia un detalle de los planos de deformación de los granos.

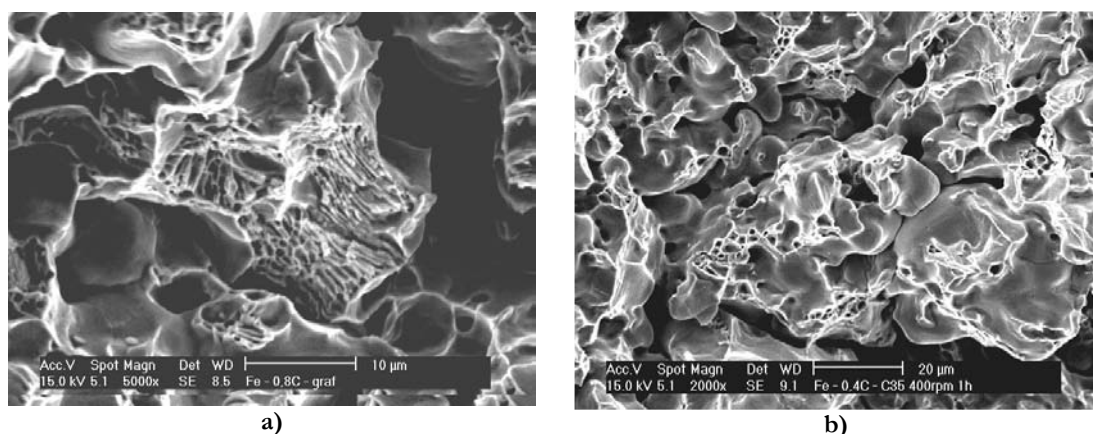


Figura 3.18.- Detalle de dos fractografías correspondientes a los aceros fabricados con un 0,8% de grafito (a) y con un 0,4% de coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante 1 h de molienda (b).

i) Análisis estadístico

Finalmente, se ha procedido a la realización del diseño factorial, el cual permite conocer desde el punto de vista estadístico qué parámetros tiene mayor influencia en las propiedades finales. En la Figura 3.19 se muestra la influencia de cada uno de los factores tenidos en cuenta en el diseño factorial sobre las propiedades evaluadas (variables respuesta), tales como la densidad de sinterización, porcentaje de carbono, microdureza, resistencia a tracción (UTS) y

alargamiento. Se ha realizado un diseño factorial a dos niveles, tipo (3x2). Los factores elegidos son los siguientes:

A: Horas de molienda: 1 y 4 h.

B: Porcentaje de carbono nominal: 0,4 y 0,8%.

AB: Influencia simultánea del porcentaje de carbono y del paso de 1 a 4 h.

AA: Paso intermedio de 2 a 4 h de molienda.

En la Figura 3.19 se han representado conjuntamente los factores que influyen positivamente (color azul) como aquellos factores que influyen de manera negativa en cada parámetro estudiado (color naranja). Aquel parámetro que más influye es el que presenta un mayor valor del efecto estandarizado. Así, para el caso de la densidad de sinterización, AB es lo que más influye en el resultado final. Para el caso del porcentaje de carbono, evidentemente, la variable B es lo que más influye en el estudio. Y esto mismo, ocurre para el caso de la resistencia a tracción y la densidad de sinterización.

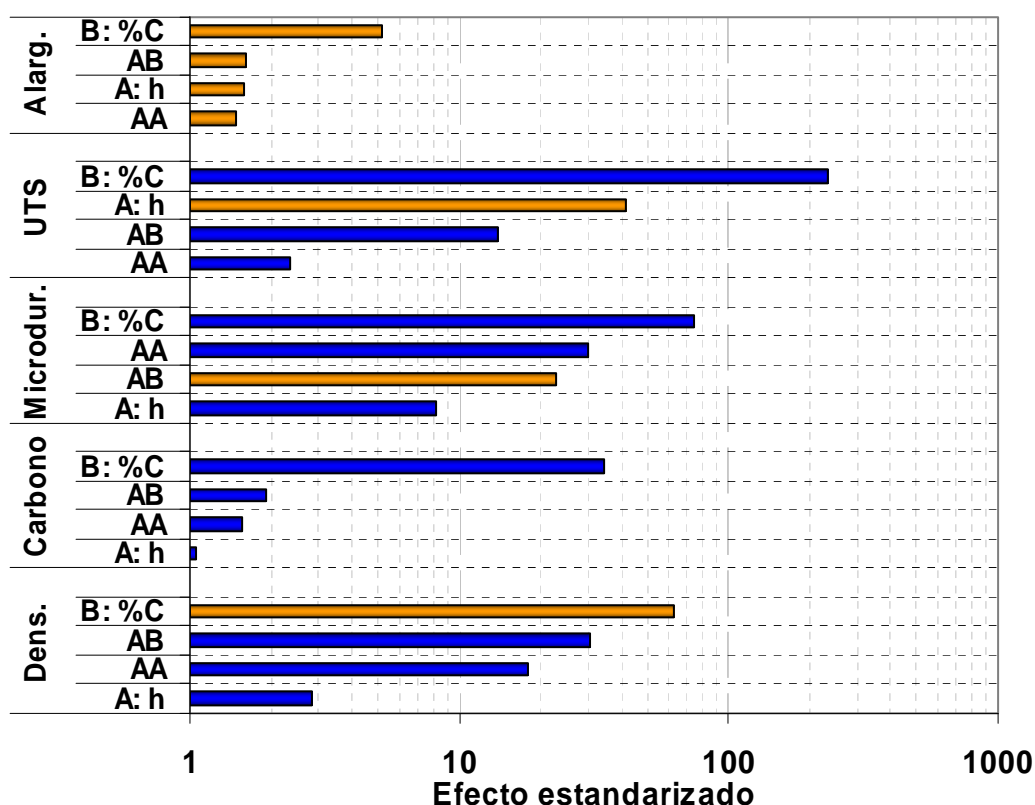


Figura 3.19.- Diagrama de Pareto correspondiente a los factores considerados sobre las diferentes propiedades de los aceros al carbono (densidad del sinterizado, contenido en carbono, microdureza, resistencia a tracción y alargamiento). Nota: Las barras azules indican la influencia positiva sobre el parámetro y las barras naranjas son indicadores de la influencia negativa sobre el parámetro evaluado).

Otra manera de evaluar cómo influye cada factor sobre una de las variables respuesta que se han tenido en cuenta es la representación gráfica de cada uno de los efectos de los parámetros (factores) tenidos en cuenta (número de horas y porcentaje de carbono) que se muestra en la Figura 3.20.

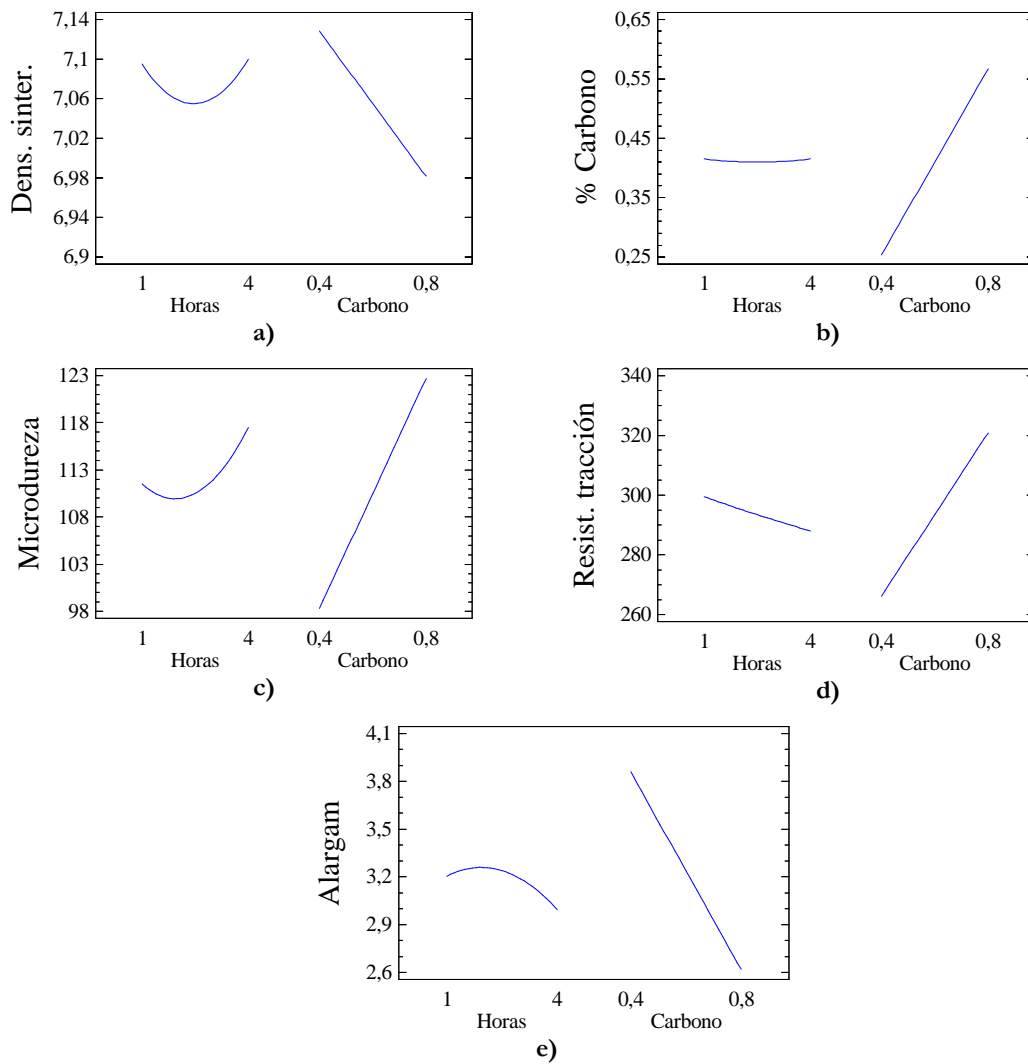


Figura 3.20.- Diagramas de los efectos principales evaluados sobre las propiedades estudiadas: densidad de sinterización (a), contenido en carbono (b), microdureza (c), resistencia a tracción (d) y alargamiento (e).

En el caso de la densidad de sinterización (Figura 3.20 (a)), se puede ver de forma gráfica como al aumentar el porcentaje de carbono, disminuye dicha propiedad. Además, el empleo de coques molidos de 1 y 4 h, hace que los valores de densidad de sinterización alcanzados sean muy parecidos, mientras que para 2 h, el valor obtenido es menor. En la Figura 3.20 (b), el empleo de coques molidos no afecta al porcentaje de carbono final, sin embargo, como es lógico, un aumento de carbono, sí que aumenta el contenido de carbono final. Para el caso de la microdureza (Figura 3.20 (c)), al aumentar el porcentaje de carbono, dicha propiedad, como

es de esperar, aumenta su valor. Además, el empleo de coques molidos de 1 y 4 h hacen obtener valores de microdureza muy parecidos, sin embargo, para 2 h el resultado que se obtiene es menor. En los valores de la resistencia a tracción (Figura 3.20 (d)) ocurre una disminución de los mismos a medida que transcurre el proceso de molienda. Además, un aumento en el porcentaje de carbono hace que los valores correspondientes a la resistencia a tracción aumenten. Por último, en la Figura 3.20 (e), el empleo de coques molidos de 1 y 4 h hace disminuir los valores del alargamiento, mientras que el empleo de 2 h, hace que se incremente el valor correspondiente al alargamiento. Si se observa la influencia del porcentaje de carbono, un aumento de 0,4 a 0,8% de carbono provoca una disminución considerable de los valores del alargamiento.

Finalmente, y de manera resumida, se ha diseñado la Tabla III.5, en la que se muestran los valores correspondientes a la Tabla Anova, la cual proporciona el P-valor (si éste es menor que 0,05 se puede afirmar que el factor (parámetro) considerado influye en la propiedad considerada con un 95% de confianza) y R^2 (indica que el modelo elegido como ajuste explica el valor obtenido para cada caso en la variación de cada parámetro).

Tabla III.5.- Tabla Anova para cada uno de las propiedades evaluadas según los efectos estudiados.
Nota: Los valores marcados en negrita son aquellos que influyen en la propiedad considerada.

		A: Horas	B: Carbono	AA	AB
Densidad	P-valor	0,33	0,01	0,04	0,02
	R ²	99,98			
Carbono	P-valor	1,00	0,02	0,70	0,55
	R ²	99,91			
Microdureza	P-valor	0,09	0,01	0,02	0,03
	R ²	99,99			
Resistencia a tracción	P-valor	0,02	0,02	0,50	0,06
	R ²	99,99			
Alargamiento	P-valor	0,67	0,15	0,73	0,65
	R ²	94,83			

Para poder evaluar la influencia del aporte carbonoso, ya sea grafito o coque regular molido a diferentes tiempos, se ha realizado otro diseño factorial, de igual manera a la anteriormente descrita, la influencia de los parámetros considerados en las propiedades finales evaluadas (variables respuesta). Se ha realizado un estudio comparativo entre los aceros fabricados con grafito o con coque regular C3.5 desde el punto de vista estadístico. En el caso del acero fabricado con coque se han elegido los coques regulares C3.5 molidos durante 1 y 4 h. En la

Figura 3.21 se muestra el diagrama de Pareto después del diseño factorial a dos niveles, tipo 3x2. Para este caso los factores elegidos se detallan continuación:

A: Tipo de aporte carbonoso del acero: grafito y coque regular C3.5 4 h.

B: Porcentaje nominal de carbono: 0,4 y 0,8%.

AB: Influencia simultánea del porcentaje de carbono y del paso de grafito y coque regular C3.5 4 h.

AA: Influencia del paso de 1 a 4 h de molienda del coque regular C3.5.

La Figura 3.21 muestra los factores que influyen positivamente (color azul) y negativamente (color naranja) en cada parámetro estudiado. El parámetro que más influye es el que tiene un mayor valor del efecto estandarizado. Para el caso del porcentaje de carbono, microdureza y resistencia a tracción, la variable B (porcentaje de carbono nominal) es la que ejerce una mayor influencia. Para la densidad de sinterización y el alargamiento dicha variable influye negativamente.

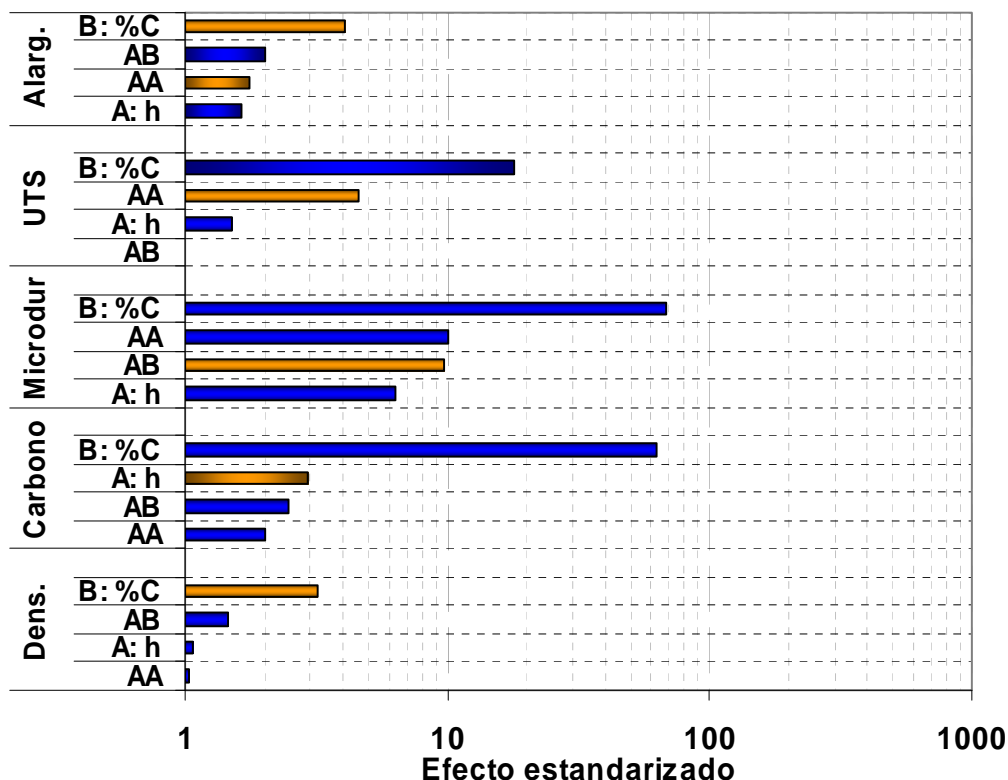


Figura 3.21.- Diagrama de Pareto correspondiente a los factores considerados sobre las diferentes propiedades de los aceros al carbono (densidad del sinterizado, contenido en carbono, microdureza, resistencia a tracción y alargamiento) fabricados a partir de grafito y coque regular C3.5 molido durante 1 y 4 h a 400 rpm.

Nota: Las barras azules indican la influencia positiva sobre el parámetro y las barras naranjas son indicadores de la influencia negativa sobre el parámetro evaluado.

Los efectos principales de cada factor sobre las variables respuesta se muestran en la Figura 3.22.

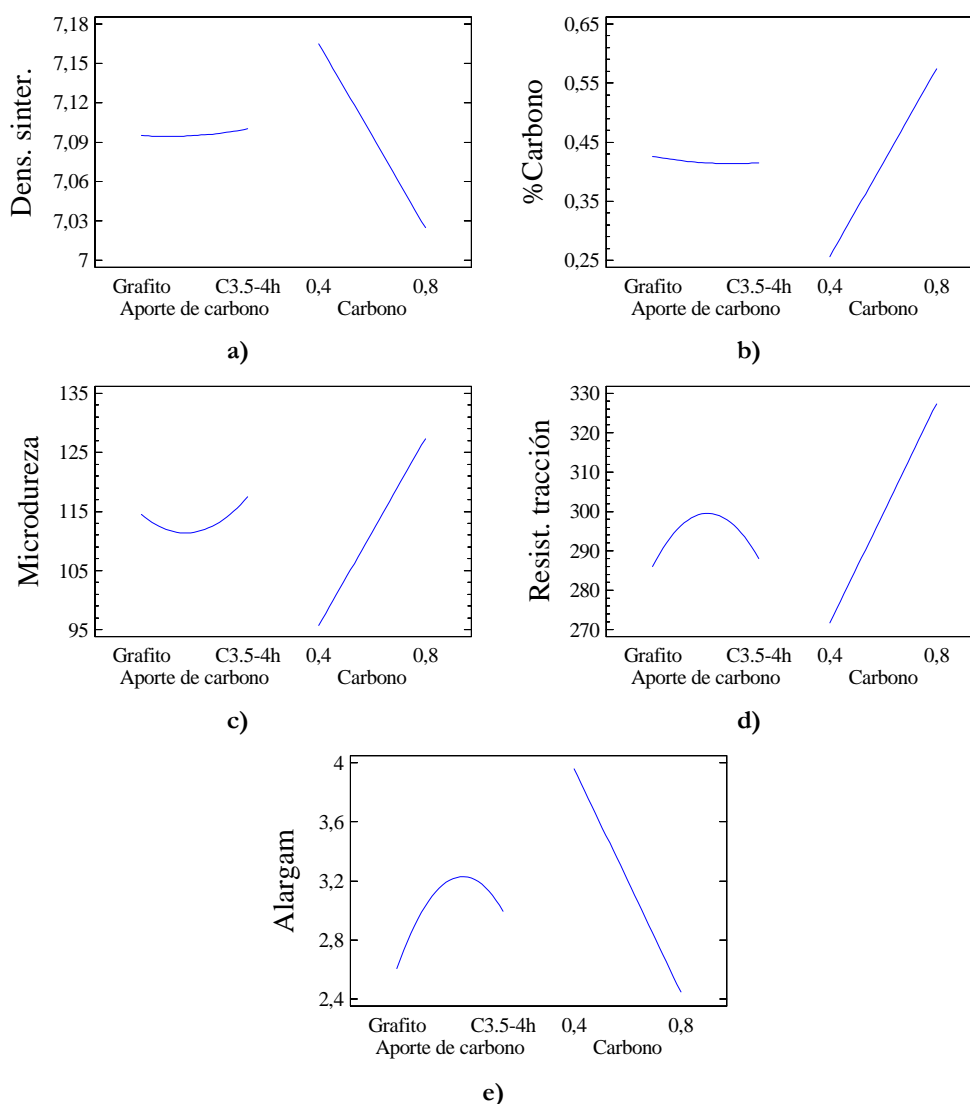


Figura 3.22.- Diagramas de los efectos principales evaluados sobre las propiedades estudiadas: densidad de sinterización (a), contenido en carbono (b), microdureza (c), resistencia a tracción (d) y alargamiento (e).

La densidad de sinterización (Figura 3.22 (a)), se puede ver de forma gráfica como al aumentar el porcentaje de carbono, disminuye dicha propiedad. El hecho de emplear grafito o coque regular molido a diferentes tiempos mejora ligeramente la densidad de sinterización. El empleo de los diferentes aportes carbonosos hace que disminuya ligeramente el porcentaje de carbono al pasar de grafito a los coques molidos (Figura 3.22 (b)) y un aumento de carbono del porcentaje nominal de carbono, como es de esperar, hace que aumente el contenido final de carbono. En el caso de la microdureza (Figura 3.22 (c)), un aumento en el porcentaje de carbono nominal hace que aumente dicha propiedad. El empleo de grafito y de coque regular molido 4 h hace que se obtengan valores de microdureza muy similares. Los valores de la

resistencia a tracción (Figura 3.22 (d)) disminuyen cuando se emplea grafito y coque regular molido 4 h. Y un aumento del porcentaje de carbono hace que la resistencia a tracción aumente. Finalmente, los valores más altos del alargamiento se alcanzan empleando coque regular molido 1 h (Figura 3.22 (e)), y un aumento del porcentaje de carbono hace disminuir de manera significativa los valores del alargamiento.

Por último, en la Tabla III.6 se muestran los valores correspondientes a la Tabla Anova donde el P-valor, si es menor del que 0,05 se dice que ese factor (parámetro) considerado influye en la propiedad considerada con un 95% de confianza) y R^2 indica que el modelo elegido como ajuste explica el valor obtenido.

Tabla III.6.- Tabla Anova para cada uno de las propiedades evaluadas según los efectos estudiados. Nota: Los valores marcados en negrita son aquellos que influyen en la propiedad considerada.

		A: Horas	B: Carbono	AA	AB
Densidad	P-valor	0,96	0,27	0,98	0,73
	R ²	83,46			
Carbono	P-valor	0,33	0,01	0,70	0,55
	R ²	99,91			
Microdureza	P-valor	0,12	0,01	0,50	0,39
	R ²	99,97			
Resistencia a tracción	P-valor	0,71	0,04	0,18	1,00
	R ²	99,67			
Alargamiento	P-valor	0,64	0,20	0,58	0,50
	R ²	91,89			

3.3.2. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN CON BAJO PORCENTAJE EN CARBONO (0,2%)

Una vez estudiados los aceros al carbono, a continuación se muestran los resultados correspondientes a los aceros de baja aleación (Astaloy CrM) con 0,2% de carbono para cada uno de los tres coques disponibles (coque de recarburación C1.5, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9), molidos durante 1 h a 400 rpm (Tabla III.4). Como se verá en los aceros con porcentajes medios de carbono (0,4 y 0,5%), la influencia del tiempo de molienda es pequeña, por lo que se ha decidido seleccionar 1 h únicamente como tiempo de molienda para evaluar las propiedades en los aceros de baja aleación de bajo contenido en carbono según la diferente naturaleza del coque empleado como material de aporte carbonoso.

a) Compresibilidad

Los resultados de la densidad en verde de los aceros de baja aleación al cromo con un 0,2% se muestran en la Figura 3.23 (a). La compresibilidad de los aceros al cromo es menor que la de los aceros al carbono, independientemente del porcentaje de carbono, ya que éstos al estar aleados la etapa de prensado es más difícil. Se observa que no existen diferencias entre los distintos materiales obteniéndose un valor medio de densidad en verde de $6,8 \text{ g/cm}^3$, valor que se obtiene para los tres aceros que emplean coques independientemente del tipo de coque utilizado, de manera contraria a lo que ocurría para el caso de los aceros al carbono. La representación de los resultados obtenidos de la densidad en verde relativa se muestra en la Figura 3.23 (b) y se observa que el acero con coque combustible C4.9 ha sido el acero con una mayor densidad seguido del acero con grafito.

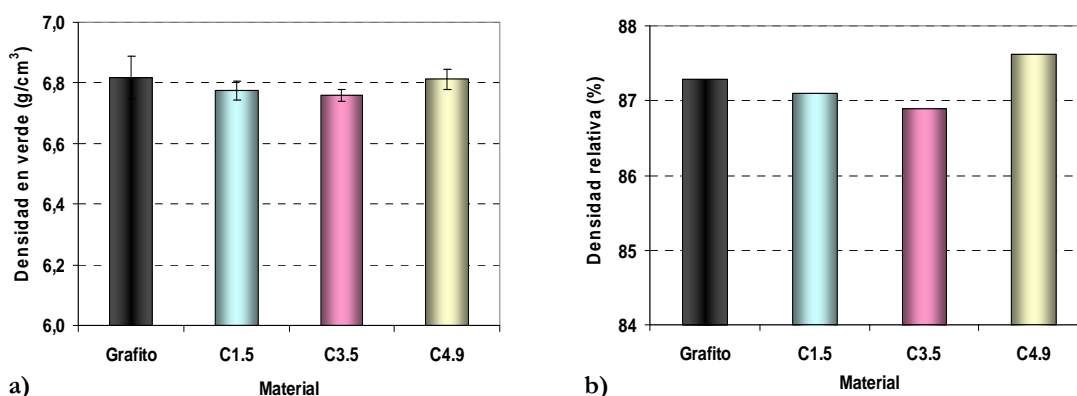


Figura 3.23.- Densidad en verde (a) y densidad en verde relativa (b) de los aceros de baja aleación con 0,2% de carbono fabricados con grafito y tres coques molidos a 400 rpm durante 1 h.

b) Sinterización

La densidad de sinterización de los aceros al cromo con un 0,2% de carbono se ha representado en la Figura 3.24 (a). Se observa que tampoco se aprecian grandes diferencias. Respecto al parámetro de densificación (Figura 3.24 (b)), todos los aceros han densificado, excepto el acero fabricado con el coque regular C3.5.

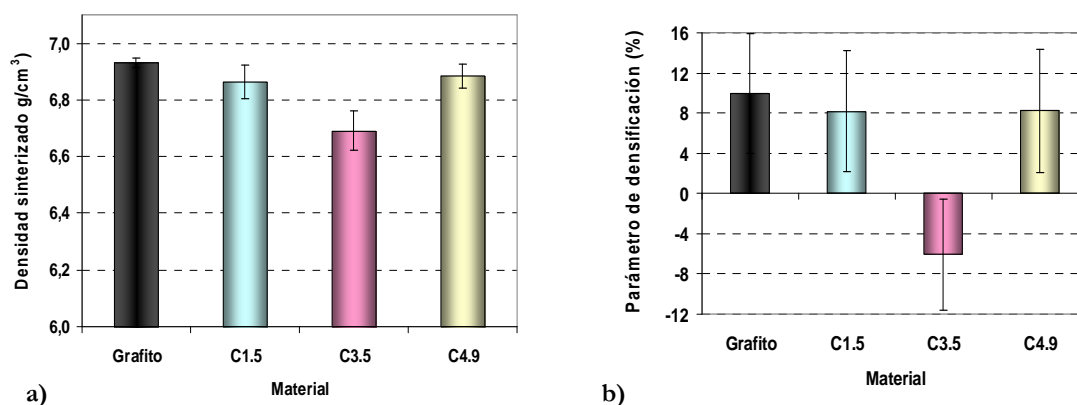


Figura 3.24.- Densidad de sinterización (a) y parámetro de densificación (b) de los aceros de baja aleación con 0,2% de carbono fabricados con grafito y tres coques molidos a 400 rpm durante 1 h.

c) Variación dimensional

La variación dimensional respecto a los compactos en verde está representada en la Figura 3.25 (a) y muestra que las mayores contracciones aparecen en los aceros con coque y por tanto, el acero con grafito es el que ha sufrido una menor contracción. En lo referente a la variación dimensional respecto de la matriz, en la Figura 3.25 (b), se muestra cómo se han producido contracciones del material una vez sinterizado, siendo acusados para el coque de recarburación C1.5 y el coque combustible C4.9.

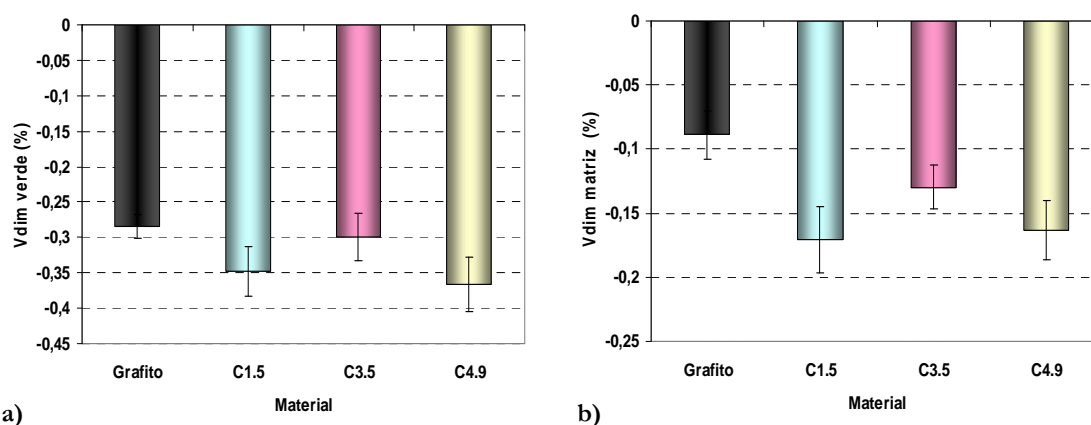


Figura 3.25.- Variación dimensional respecto a los compactos en verde (a) y respecto a la matriz (b) de los aceros de baja aleación con 0,2% de carbono fabricados con grafito y tres coques molidos a 400 rpm durante 1 h.

d) Contenido en carbono y oxígeno

A continuación, se hace un estudio del contenido en carbono final de cada uno de los aceros, así como el porcentaje de oxígeno con el fin de poder explicar los resultados anteriormente obtenidos. En la Figura 3.26 se ha representado el porcentaje de carbono y de oxígeno después de la sinterización. El acero que tiene un menor porcentaje de carbono final es el que está fabricado con coque combustible C4.9, y es el que presenta un contenido mayor de oxígeno con respecto al resto de materiales. La pérdida de carbono durante el proceso de sinterización es del 0,02% para el acero con grafito y coque de recarburación C1.5, del 0,04% para las piezas con coque regular C3.5 como material de partida y 0,06% cuando se utiliza el coque combustible C4.9. Se puede observar una relación directa entre la tendencia a perder carbono y ganar oxígeno durante la etapa de sinterización en todas las muestras.

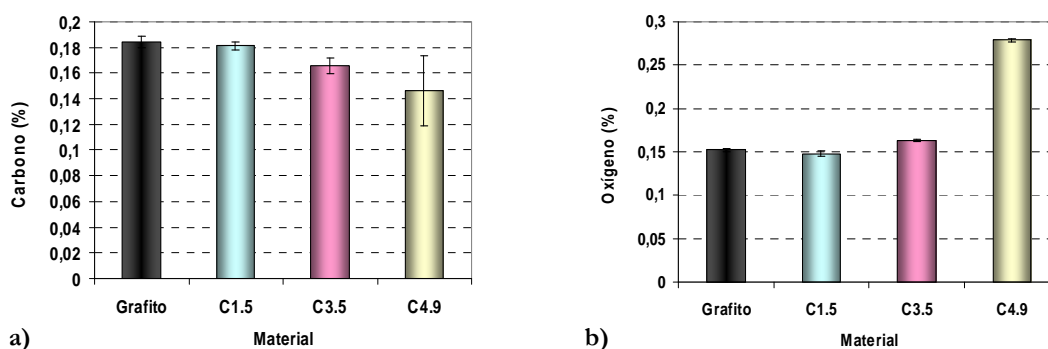


Figura 3.26.- Porcentaje en carbono (a) y oxígeno (b) de los aceros de baja aleación con 0,2% de carbono fabricados con grafito y tres coques molidos a 400 rpm durante 1 h.

e) Porosidad

Las micrografías (20x) de cada acero estudiado, tanto con grafito como con los tres tipos de coque empleado se muestran en la Figura 3.27. Se puede observar que existen pocas diferencias en cuanto a la distribución de poros, tamaño y forma de los mismos.

En la Figura 3.28 se muestra el porcentaje de porosidad de los aceros con grafito y con los tres tipos de coque utilizados. Se observa que el acero con grafito presenta un porcentaje inferior de porosidad que el resto de aceros con coques. Se puede observar que no influye la diferente naturaleza química de los tres coques estudiados en el porcentaje de porosidad. Todos los resultados coinciden con los valores resultantes de la densidad de sinterización de los materiales (Figura 3.23).

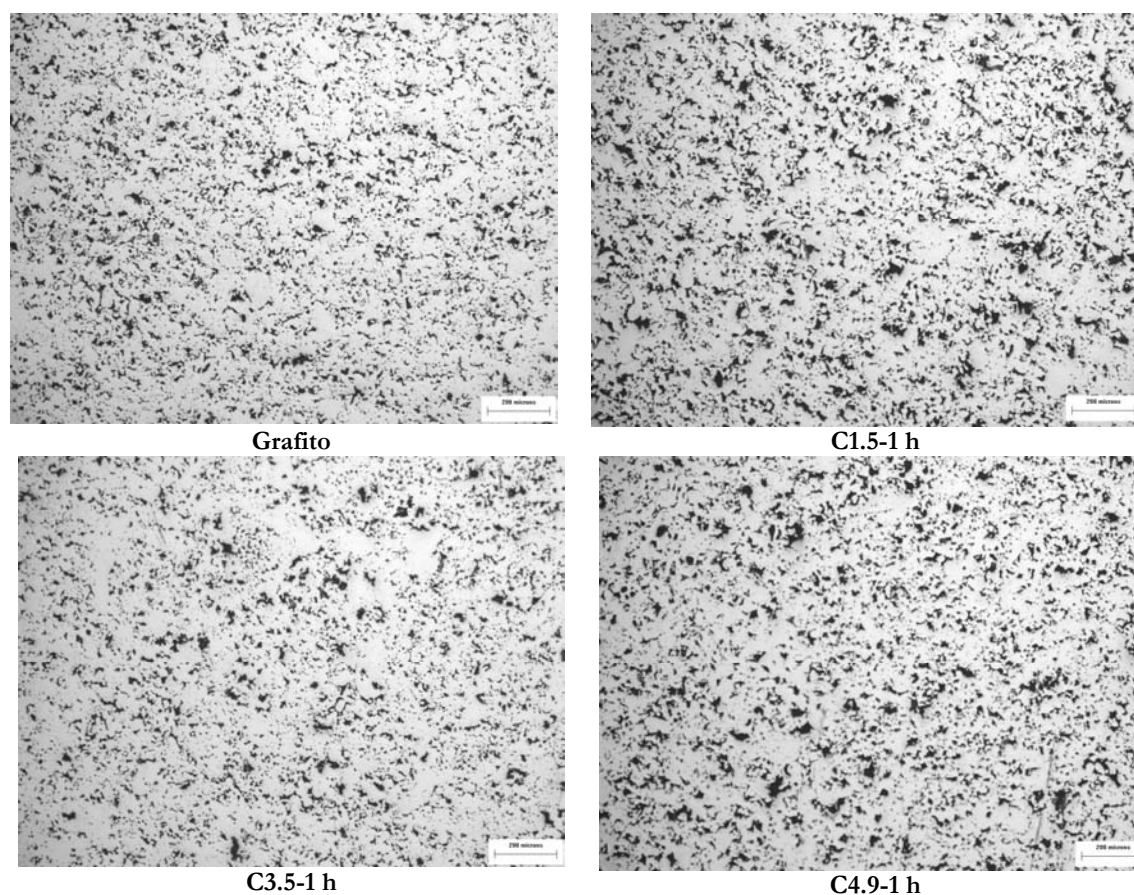


Figura 3.27.- Micrografías correspondientes a la porosidad de los aceros de baja aleación con 0,2% de carbono fabricados con grafito y tres coques molidos a 400 rpm durante 1 h.

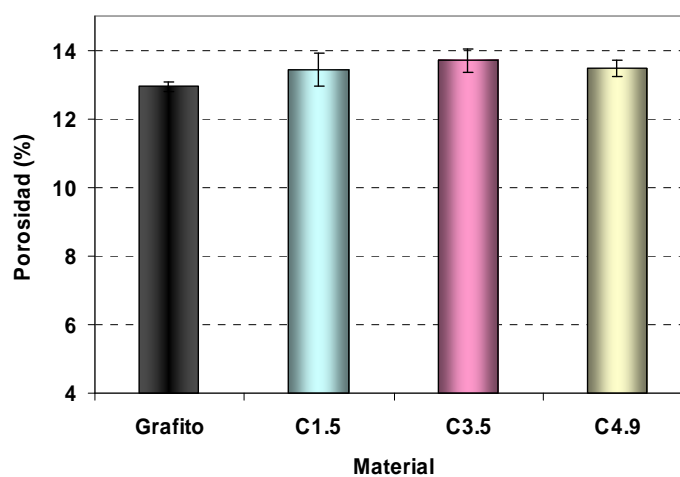


Figura 3.28.- Porcentaje de porosidad de los aceros de baja aleación con 0,2% de carbono fabricados con grafito y tres coques molidos a 400 rpm durante 1 h.

f) Microestructura

En la Figura 3.29 se muestran las microestructuras de cada uno de los cuatro aceros fabricados con grafito y con los tres tipos de coque.

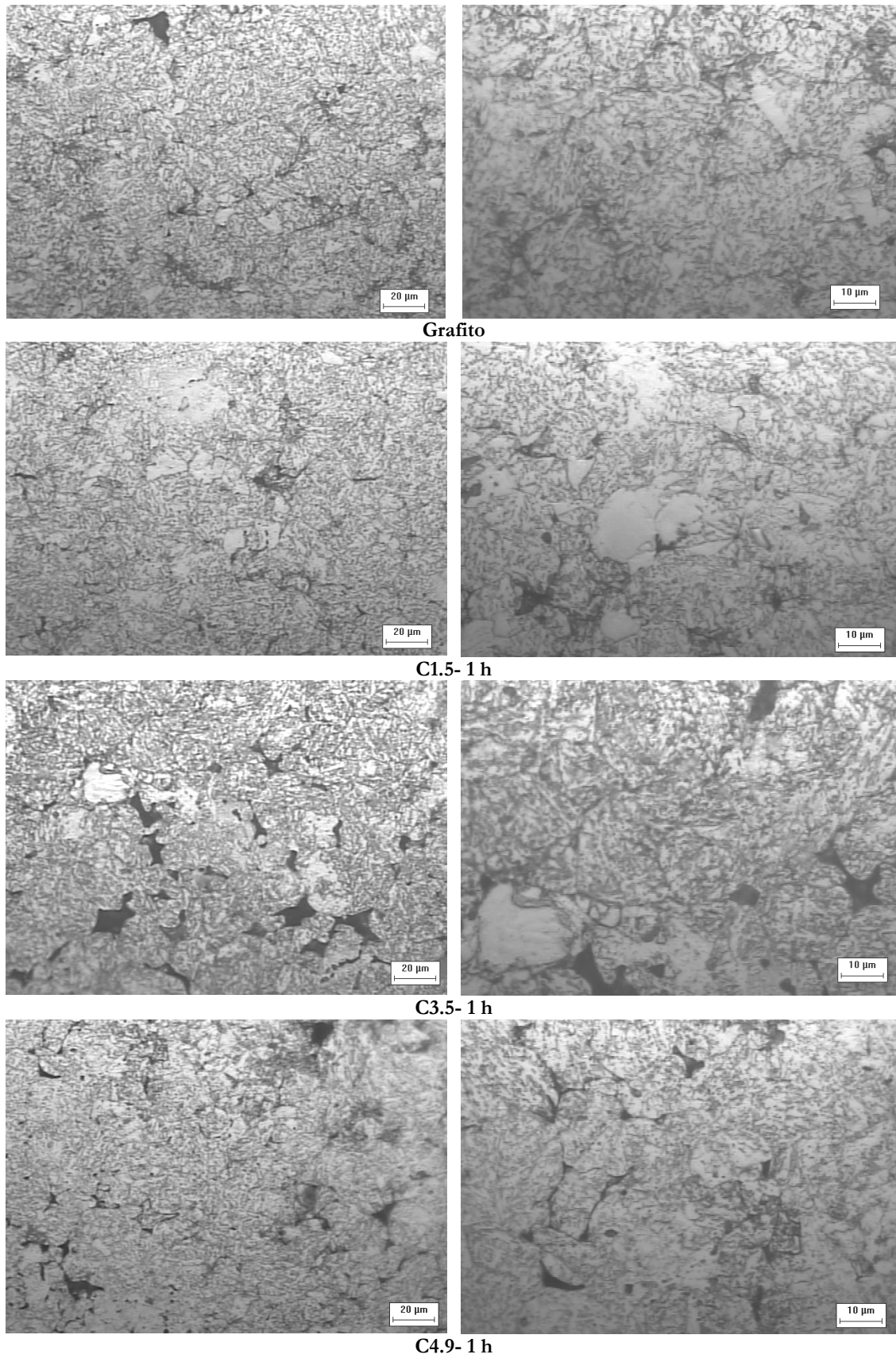


Figura 3.29.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,2% de carbono fabricados con grafito y tres coques molidos a 400 rpm durante 1 h.

Los aceros fabricados con grafito, coque de recarburación C1.5 y coque regular C3.5, presentan una estructura fundamentalmente bainítica con áreas de ferrita, siendo éstas mayores en los aceros fabricados con coque (Figura 3.29). Para el caso del coque combustible C4.9, se observan mayores áreas de ferrita y parece que tiene un grano más fino que el resto de los casos anteriores.

g) Propiedades mecánicas

Para el caso de los aceros fabricados con coque combustible C4.9, estas adiciones carbonosas hacen disminuir la resistencia a flexión (Figura 3.30 (a)) al ser comparados con el acero de baja aleación fabricado con grafito comercial y con coque de recarburación C1.5 y coque regular C3.5. Al evaluar el porcentaje de deformación, los aceros fabricados con grafito, coque de recarburación C1.5 y coque combustible C4.9 tienen valores similares (0,63%) mientras que al emplear coque de recarburación C3.5 se obtiene un valor máximo de deformación próximo al 0,8%.

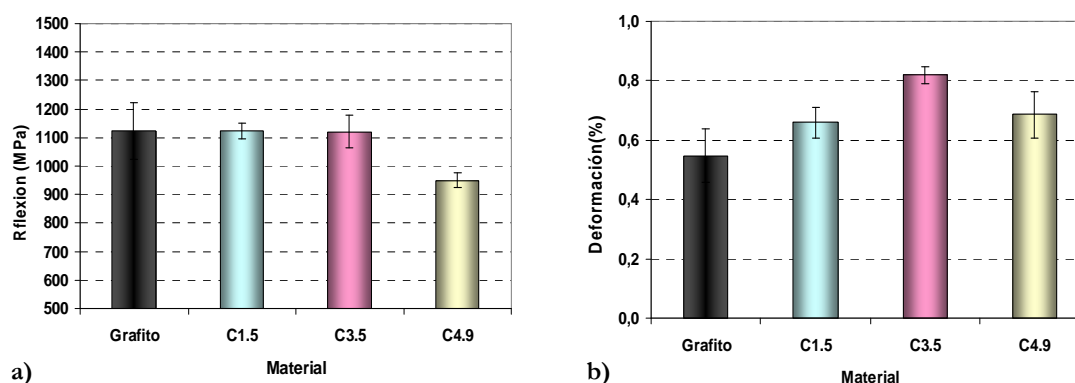


Figura 3.30.- Resistencia a flexión (a) y deformación (b) de los aceros de baja aleación con 0,2% de carbono fabricados con grafito y tres coques molidos a 400 rpm durante 1 h.

Cuando se evalúa la dureza de los aceros de baja aleación (Figura 3.31), se observa como los valores son similares, independientemente de si se emplea un material como aporte carbonoso, ya sea grafito o coque de diferente naturaleza química. Ahora bien, si se observa la influencia en la fabricación de los aceros empleando diferentes tipos de coque, se puede apreciar en la Figura 3.30 (b) cómo las adiciones de coque mejoran los valores de deformación, principalmente si se añade coque regular C3.5.

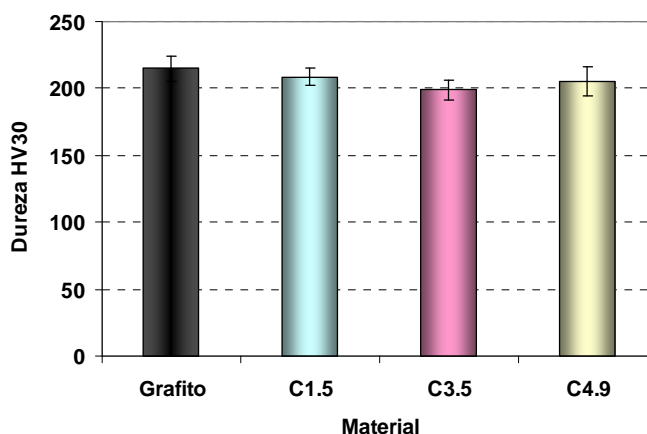


Figura 3.31.- Dureza de los aceros de baja aleación con 0,2% de carbono fabricados con grafito y tres coques molidos a 400 rpm durante 1 h.

3.3.3. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN CON PORCENTAJE MEDIO EN CARBONO (0,4-0,5%)

Una vez vistos los resultados obtenidos de los aceros correspondientes al 0,2% nominal de carbono, el siguiente paso ha sido la fabricación de probetas con un contenido nominal medio en carbono, 0,4 y 0,5%. Para dichos contenidos las probetas que se han preparado corresponden a los tres tipos de coque empleados molidos a 400 rpm durante 1, 2 y 4 h. En este apartado también se reflejan los resultados de los aceros fabricados con grafito, con el mismo porcentaje nominal de carbono (0,4 y 0,5%). La razón de emplear estos dos contenidos es que, dado que los polvos de coque tienen más pérdidas de carbono debido a los volátiles, (especialmente importante para el coque combustible C4.9, Figura 3.26) se ha pensado que un acero de contenido nominal de 0,5% en mezcla de coque podría ser equivalente a un acero de un contenido nominal de un 0,4% de grafito en mezcla.

a) Compresibilidad

En la Figura 3.32 se han representado los valores correspondientes a los datos de la densidad en verde de los aceros con un porcentaje nominal en carbono del 0,4 y 0,5% a partir de las mezclas utilizando diferentes materiales como aporte de carbono (grafito, coque de recarburación C1.5, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9). Los datos de la densidad en verde de los aceros evaluados con un 0,4% nominal de carbono son similares cuando la fuente de carbono es grafito y coque regular C3.5, independientemente de cual haya sido el tiempo de molienda de éstos. Se observa que en las piezas de acero con coque de recarburación C1.5 los valores de densidad ($6,78 \text{ g/cm}^3$) son superiores respecto a los de grafito ($6,5 \text{ g/cm}^3$) y éstos disminuyen con el tiempo de molienda hasta alcanzar valores de

6,7 g/cm³. En el caso de la evolución de la densidad en verde para los aceros con coque combustible C4.9, se observa un comportamiento anómalo, con medidas muy dispersas y no concluyentes.

Sin embargo, cuando el contenido en carbono es superior (Figura 3.32 (b)), el acero con coque combustible C4.9 sí que muestra unos valores de densidad muy homogéneos, constantes e independientes del tiempo de molienda (6,78 g/cm³). Esto mismo ocurre para el acero con coque regular C3.5, aunque los valores de densidad en verde son inferiores al resto de materiales. Para el acero con coque de recarburación C1.5 también se puede decir que los datos de densidad en verde apenas varían. En general, para un contenido del 0,5% (Figura 3.32 (b)), los valores obtenidos de la densidad en verde para cada tipo de acero son muy similares entre sí. Los valores de densidad en verde son mayores frente al material con grafito para el caso de los materiales con coque de recarburación C1.5 y coque combustible C4.9.

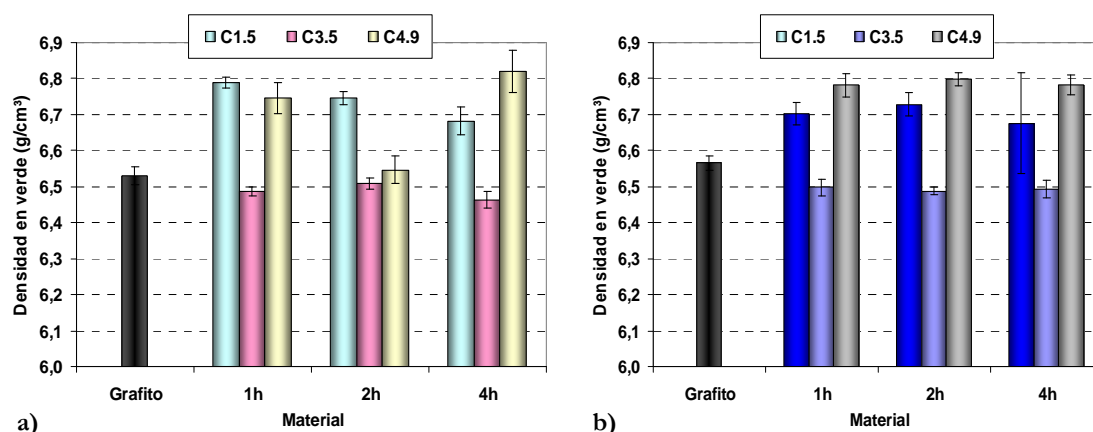


Figura 3.32.- Densidad en verde de los aceros de baja aleación con 0,4% (a) y 0,5% (b) de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

En la Figura 3.33 se ha representado los datos correspondientes a la densidad en verde relativa de cada uno de los materiales. En general, se observa que los materiales con coque de recarburación C1.5 y coque combustible C4.9 alcanzan y superan los valores obtenidos para el acero con grafito tanto para un 0,4% como para un 0,5% de carbono nominal. Solo en el caso del acero con coque regular C3.5, para ambos contenidos en carbono, el comportamiento es muy similar al que se obtiene para el acero fabricado con grafito y no muestran variaciones importantes con el tiempo de molienda.

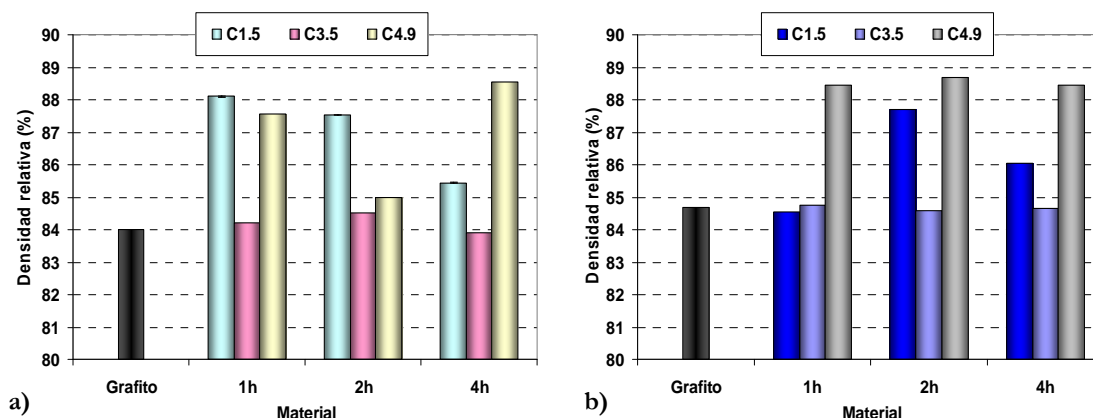


Figura 3.33.- Densidad en verde relativa de los aceros de baja aleación con 0,4% (a) y 0,5% (b) de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

b) Sinterización

Una vez sinterizados todos los materiales, se ha evaluado la densidad de los compactos para los materiales con diferente contenido nominal de carbono (0,4 y 0,5%, Figura 3.34). Como en los casos anteriores, todos los aceros son siempre comparados con el acero fabricado con grafito. En la Figura 3.34 (a), la densidad del sinterizado del acero con coque de recarburación C1.5 es siempre inferior al acero con grafito y disminuye con el tiempo de molienda. El valor de la densidad de sinterización de los aceros a partir de coque regular C3.5 es similar al del acero con grafito. Sin embargo, para los aceros con coque combustible C4.9, la densidad del sinterizado se mantiene prácticamente constante con el tiempo de molienda y es similar al obtenido con grafito. Para un 0,5% nominal de carbono (Figura 3.34 (b)), la densidad del sinterizado de los aceros con coque de recarburación C1.5 va disminuyendo hasta el final de la molienda y en ningún caso la adición de coque de recarburación C1.5 mejora los valores de la densidad de sinterización. Para los otros dos materiales con diferente coque se observa que a las 2 h de molienda la densidad de sinterización aumenta ligeramente, alcanzándose valores superiores al acero con grafito.

Al observar individualmente los resultados obtenidos para los aceros fabricados con coque regular C3.5 (Figura 3.34), lo más destacable es la mejora que se produce en los aceros fabricados con coque molido a 1 y 2 h de molienda cuando se añade un 0,4% nominal de carbono respecto al acero fabricado con grafito. Para un aporte de un 0,5% nominal de carbono, la densidad de sinterización de los aceros fabricados con coque regular C3.5 proporciona unos valores ligeramente superiores o similares respecto al acero fabricado con grafito.

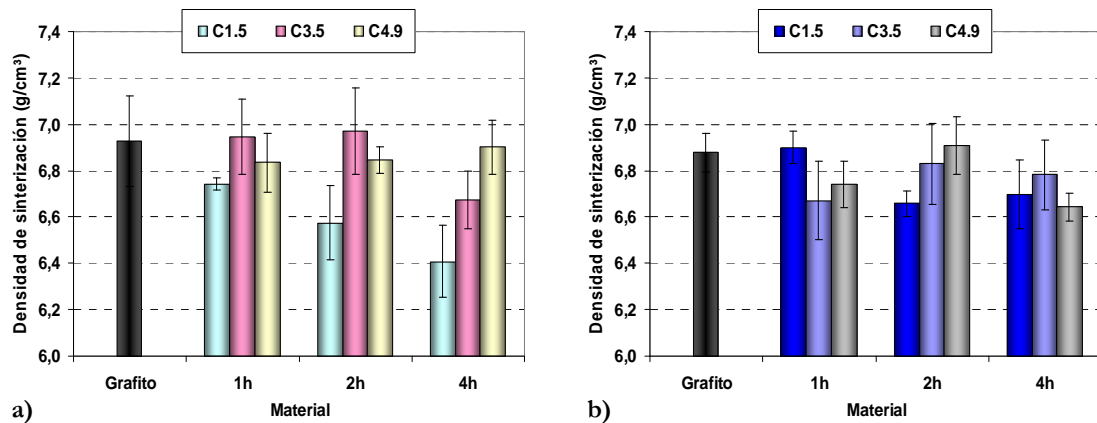


Figura 3.34.- Densidad de sinterización de los aceros de baja aleación con 0,4% (a) y 0,5% (b) de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

A partir de los datos de la densidad en verde y densidad de sinterización, se ha estimado el parámetro de densificación (Figura 3.35). Se observa en la Figura 3.35 (a) que el único acero que no ha densificado para 0,4% nominal de carbono ha sido el fabricado con coque de recarburación C1.5, lo contrario que ha sucedido en el acero con coque regular C3.5, que ha experimentado las mayores densificaciones, e incluso en algunos casos, superiores a las obtenidas en los aceros con grafito. El acero con coque combustible C4.9 también densifica pero en menor medida. Para un contenido en carbono nominal del 0,5% (Figura 3.35 (b)), se observa un comportamiento completamente diferente para el coque de recarburación C1.5, densificando tanto en los materiales de 1 y 4 h, y lo más importante es que proporciona el valor máximo de densificación de todos los materiales (30%), incluso superior al obtenido en el acero con grafito. En el caso de los aceros con coque combustible C4.9, sólo consigue densificar el correspondiente a un coque molido 2 h, proporcionando un valor similar al obtenido en el acero con grafito. Al igual que ocurría para un 0,4% nominal de carbono, el acero con coque regular C3.5 densifica independientemente de las horas de molienda con un porcentaje de densificación inferior en todos los casos al obtenido en los aceros con grafito.

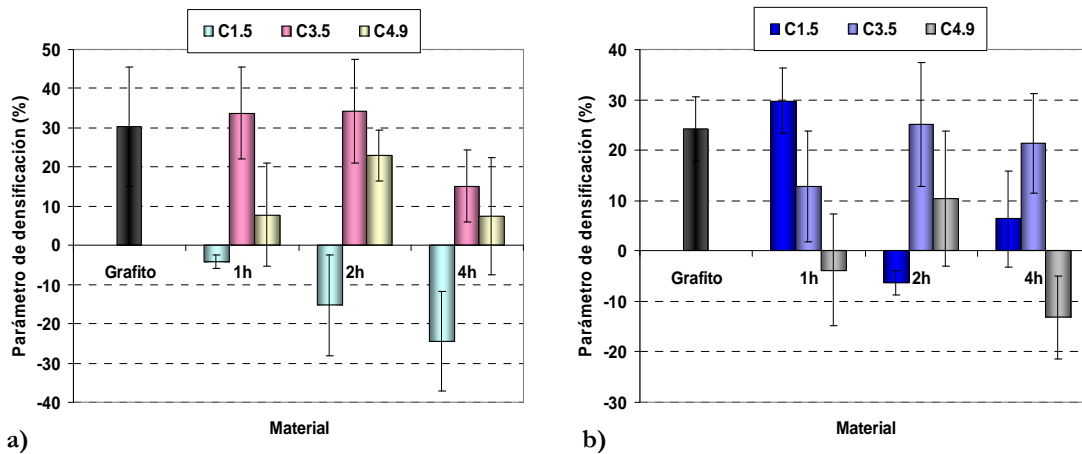


Figura 3.35.- Parámetro de densificación de los aceros de baja aleación con 0,4% (a) y 0,5% (b) de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

c) Variación dimensional

Las variaciones dimensionales mostradas en la Figura 3.36 y en la Figura 3.37 son compatibles con los resultados correspondientes a la densidad de sinterización de los aceros de baja aleación con 0,4 y 0,5% de carbono nominal fabricados con grafito y con los tres tipos de coque evaluados. En la mayoría de los casos en los que el contenido es un 0,4% de carbono nominal (Figura 3.36), se producen contracciones del material una vez sinterizado, salvo para los aceros fabricados con coque regular C3.5, donde se producen siempre, en mayor medida si se trata de la variación dimensional respecto a la matriz. Para un 0,5% de carbono nominal (Figura 3.37), todos los materiales, exceptuando el grafito, experimentan contracciones, muy similares a las de los aceros con coque de recarburación C1.5 y coque combustible C4.9; y en menor grado para el acero con coque regular C3.5 donde las variaciones en función del tiempo de molienda son pequeñas (Figura 3.37 (a)). Sin embargo, este acero respecto a la matriz (Figura 3.37 (b)), muestra hinchamientos muy similares independientemente del tiempo de molienda (porcentaje de hinchamiento del 0,3%). Este hinchamiento también se observa en los aceros con grafito, siendo éste muchísimo más acusado que en el caso del coque regular C3.5.

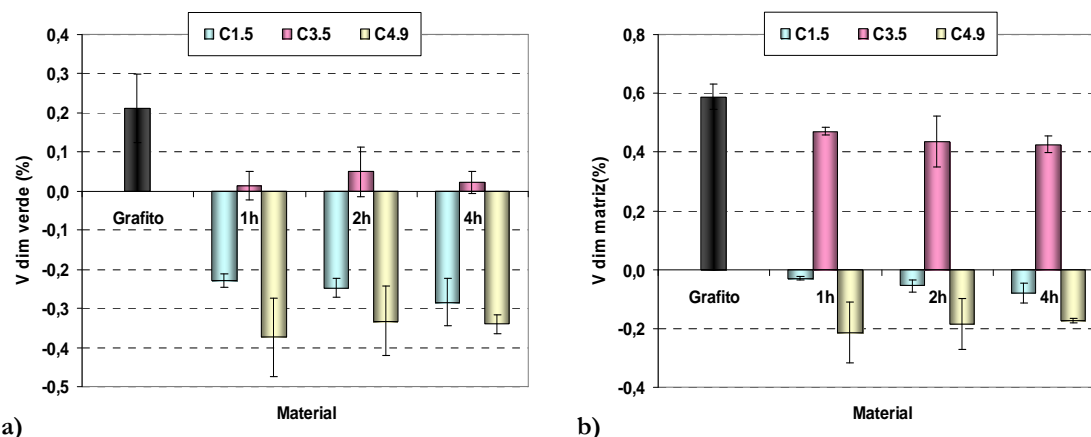


Figura 3.36.- Variación dimensional en verde (a) y respecto a la matriz (b) de los aceros de baja aleación con un 0,4% de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

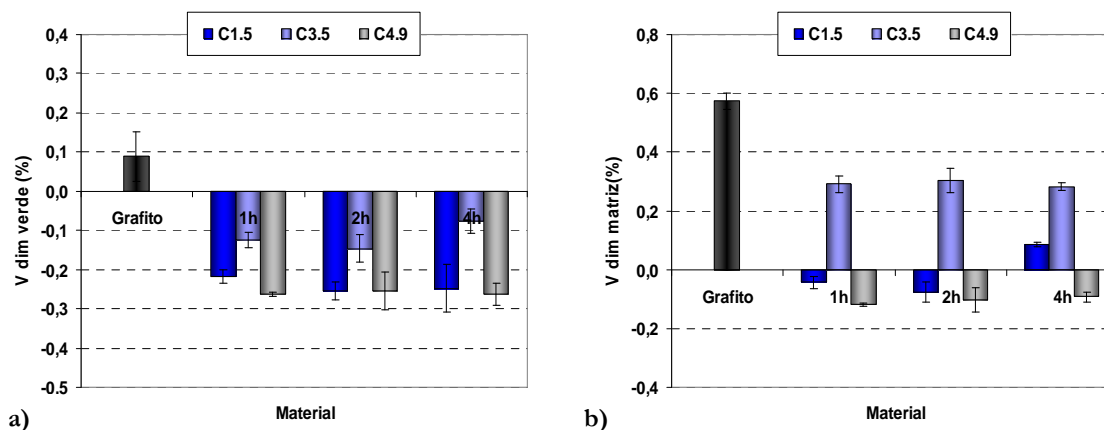


Figura 3.37.- Variación dimensional en verde (a) y respecto a la matriz (b) de los aceros de baja aleación con un 0,5% de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

d) Contenido en carbono y en oxígeno

Otro dato a tener en cuenta es la variación del contenido final de carbono en función del contenido nominal de carbono inicial, el tiempo de molienda (Figura 3.38), el material de partida para los aceros (grafito, coque de recarburación C1.5, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9) después del proceso de sinterización. En la Figura 3.38 (a), correspondiente a un 0,4% de carbono, se observa que los contenidos en carbono finales del acero con coque de recarburación C1.5 son similares a los valores del carbono en el acero con grafito y superiores respecto a los otros aceros fabricados con coque regular C3.5 y coque combustible C4.9. Los otros aceros, fabricados con el coque regular C3.5 y coque combustible C4.9, experimentan mayores pérdidas de carbono durante el proceso de sinterización, pero mantienen valores próximos al 0,25%. Este hecho se puede extrapolar al contenido de carbono nominal del 0,5% (Figura 3.38 (b)), que presenta un comportamiento similar a cuando el contenido nominal en carbono es del 0,4%. Por otro lado, hay que

destacar un efecto negativo producido por la molienda para ambos contenidos en carbono (Figura 3.38) ya que se observa que a medida que progresa la molienda, el porcentaje de carbono final es menor en los aceros, pero no obstante están próximos al valor obtenido en el acero en el que se ha utilizado grafito.

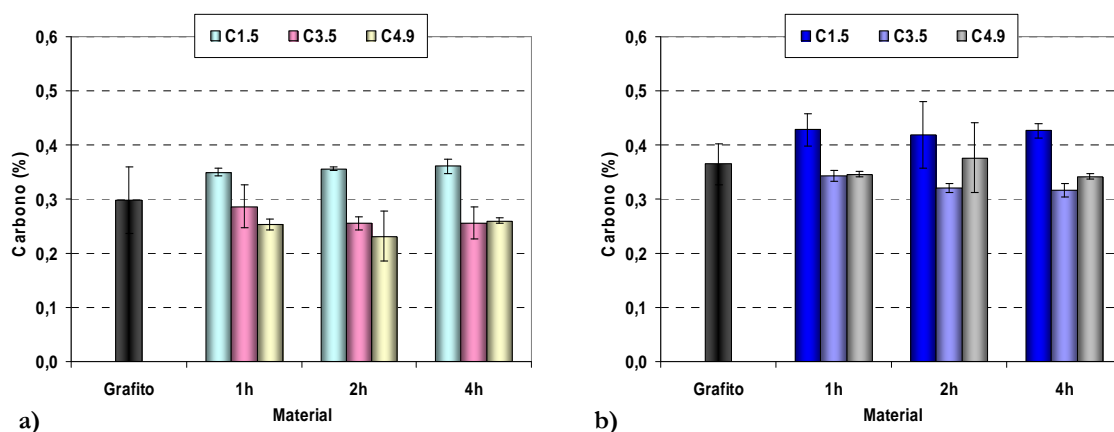


Figura 3.38.- Contenido en carbono de los aceros de baja aleación con 0,4% (a) y 0,5% (b) de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

En la Figura 3.39 se muestran los contenidos en oxígeno para un 0,4% y 0,5% de carbono correspondientes únicamente a 1 h de molienda para cada uno de los aceros evaluados. Se observa en la Figura 3.39 (a) que el acero con coque regular C3.5 contiene el mayor porcentaje de oxígeno, respecto al resto de materiales, mientras que cuando el porcentaje de carbono nominal es del 0,5% (Figura 3.39 (b)) la muestra de acero con el coque regular C3.5 tiene un menor porcentaje en oxígeno.

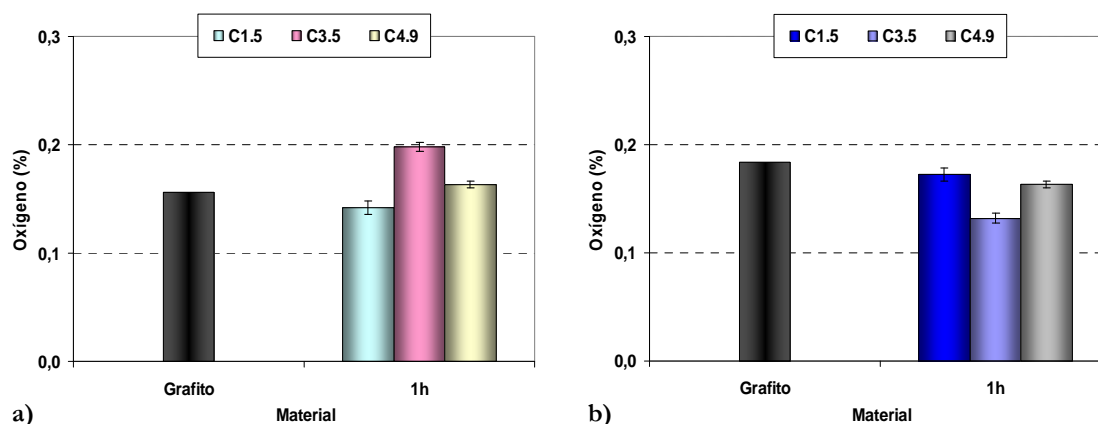


Figura 3.39.- Contenido en oxígeno de los aceros de baja aleación con 0,4% (a) y 0,5% (b) de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante 1 h.

e) Porosidad

Las micrografías (20x) correspondientes a la porosidad de los aceros fabricados con diferente aporte carbonoso, ya sea grafito o los tres tipos de coque molidos (coque de recarburación C1.5, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9) se muestran en la Figura 3.40, Figura 3.41, Figura 3.42 y Figura 3.43.

En la Figura 3.40 se muestran las micrografías para los aceros con un porcentaje nominal del 0,4 y 0,5% de carbono, a partir de las mezclas con grafito. Como se puede observar la porosidad está homogéneamente distribuida y el tamaño de poro es pequeño y está de acuerdo con este tipo de aceros. Se observa que las diferencias existentes entre los dos porcentajes de carbono nominales añadidos (0,4% y 0,5%) son muy pequeñas e incluso no se podría distinguir entre un porcentaje u otro.

Por otro lado, el empleo de coques molidos como aporte carbonoso (Figura 3.41, Figura 3.42 y Figura 3.43) en la fabricación de aceros no muestra diferencias significativas en cuanto al tamaño y distribución de poros respecto al grafito. Tampoco se aprecian grandes diferencias dependiendo de la naturaleza del tipo de coque empleado. Cuando se comparan las micrografías de un mismo coque a diferentes tiempos de molienda (Figura 3.41, Figura 3.42 y Figura 3.43) no se observan diferencias, incluso entre los porcentajes nominales de carbono evaluados (0,4% y 0,5%).

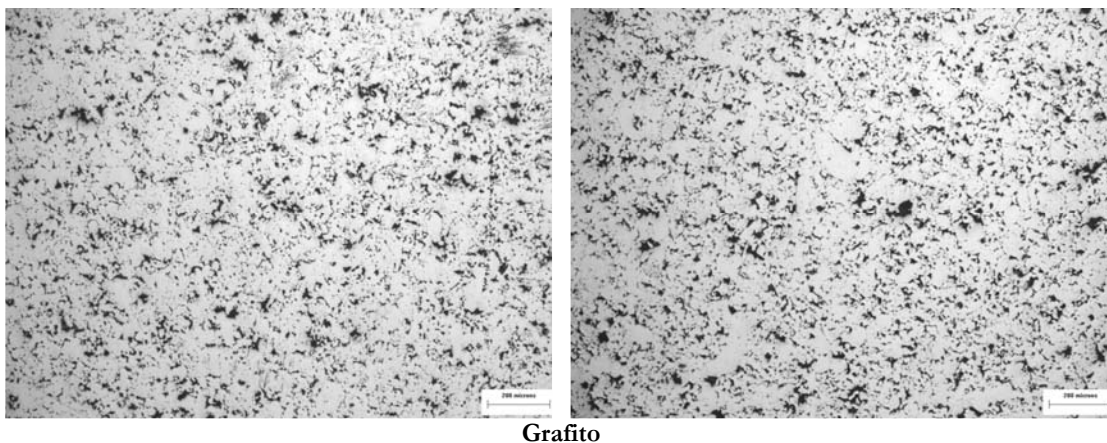
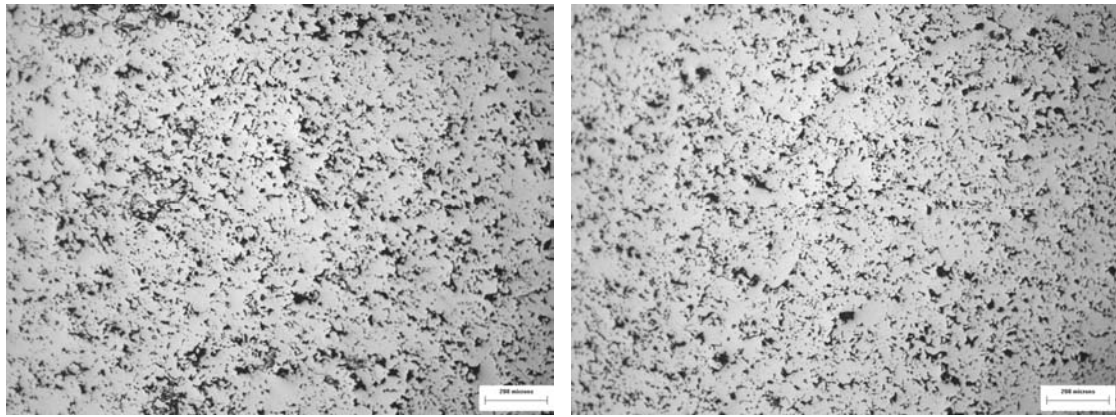
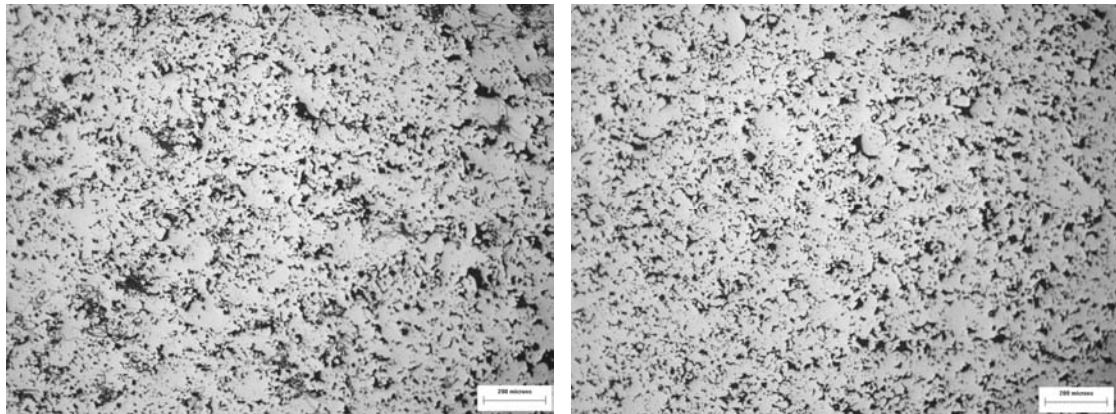


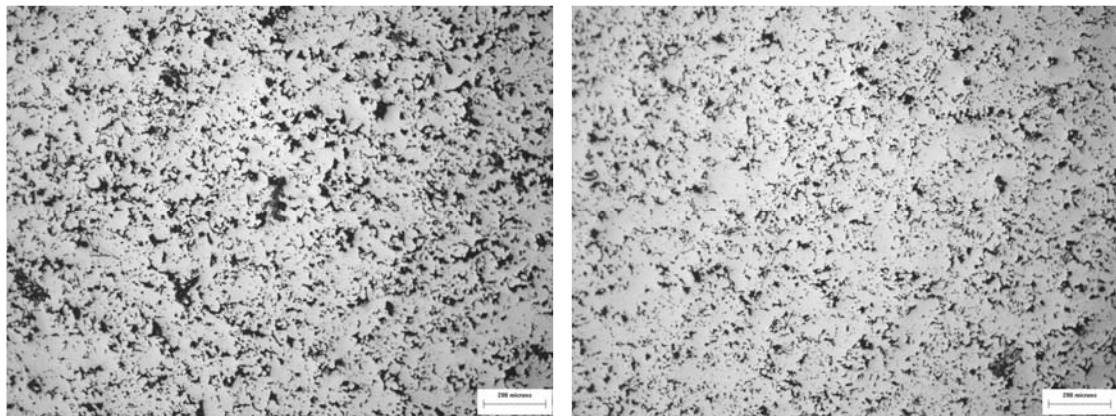
Figura 3.40.- Micrografías correspondientes a la porosidad de los aceros baja aleación con un 0,4% (izquierda) y 0,5% (derecha) de carbono fabricados con grafito.



C1.5-1 h

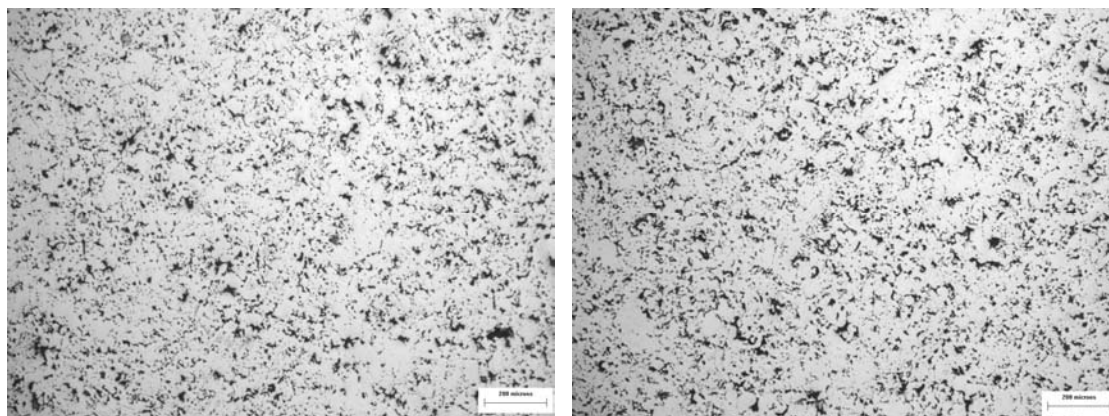


C1.5-2 h

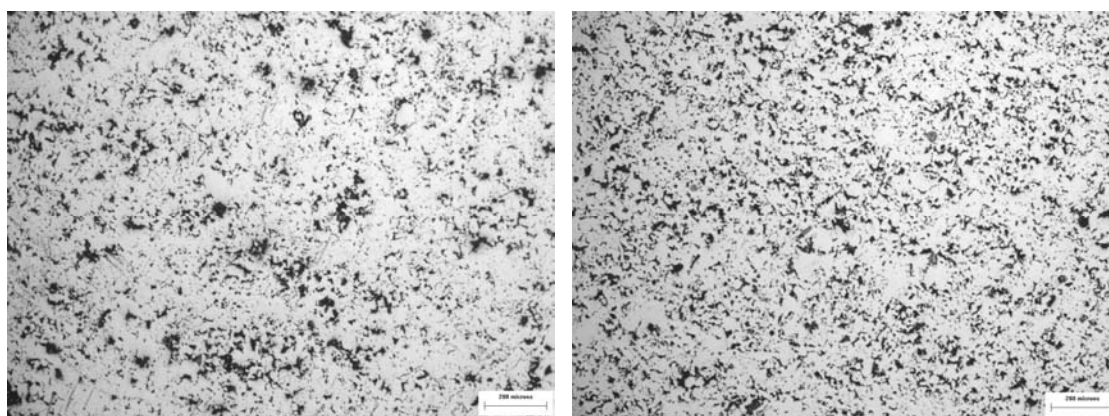


C1.5-4 h

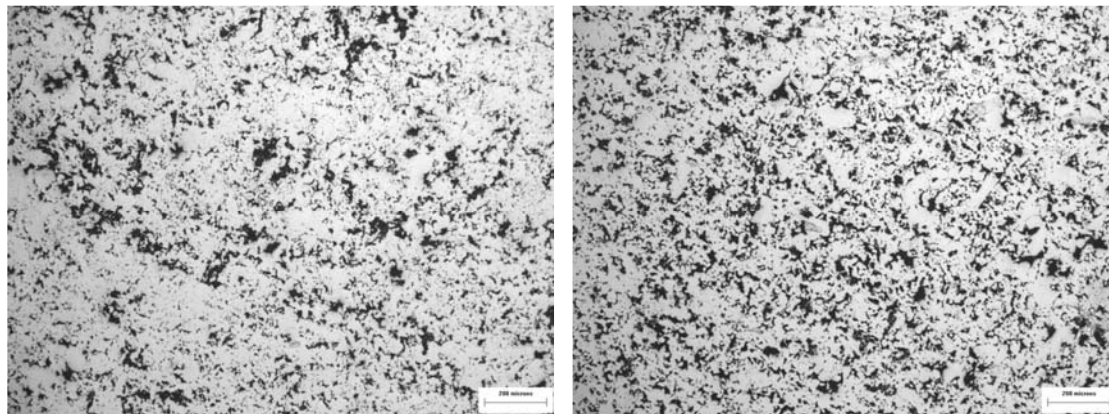
Figura 3.41.- Micrografías correspondientes a la porosidad de los aceros baja aleación con un 0,4% (izquierda) y 0,5% (derecha) de carbono fabricados con coque de recarburación C1.5 molidos a diferentes tiempos a 400 rpm.



C3.5-1 h

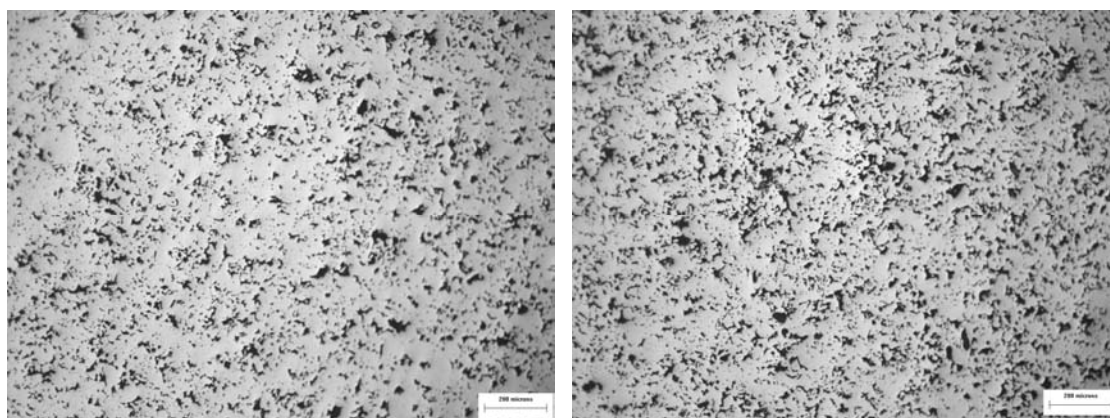


C3.5-2 h

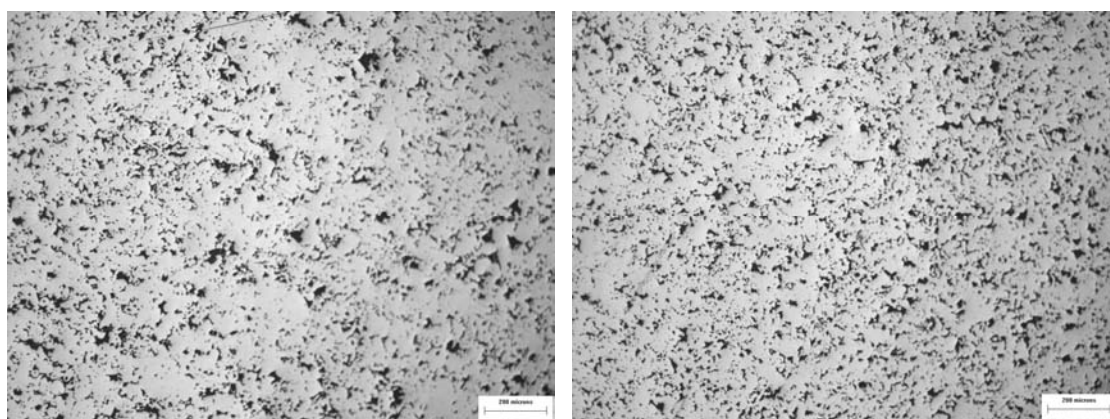


C3.5-4 h

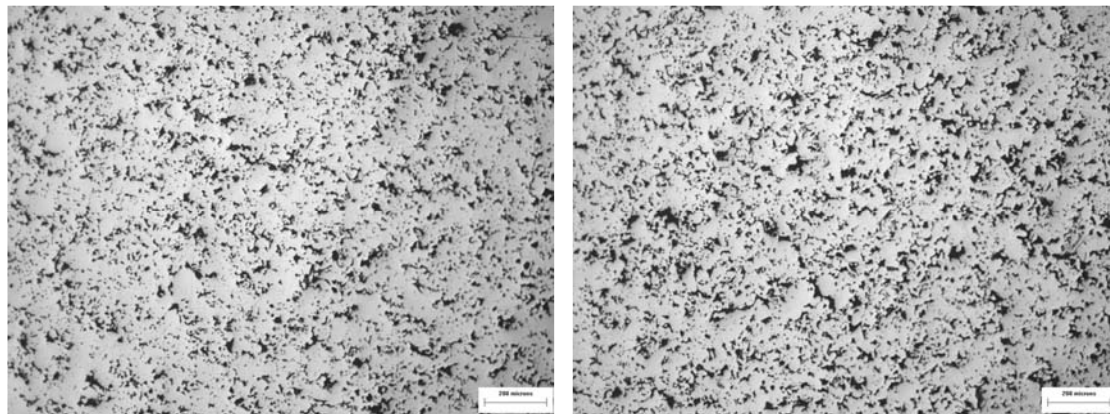
Figura 3.42.- Micrografías correspondientes a la porosidad de los aceros baja aleación con un 0,4% (izquierda) y 0,5% (derecha) de carbono fabricados con coque regular C3.5 molidos a diferentes tiempos a 400 rpm.



C4.9-1 h



C4.9-2 h



C4.9-4 h

Figura 3.43.- Micrografías correspondientes a la porosidad de los aceros baja aleación con un 0,4% (izquierda) y 0,5% (derecha) de carbono fabricados con los con coque combustible C4.9 molidos a diferentes tiempos a 400 rpm.

En la Figura 3.44 se muestra el porcentaje de porosidad de los aceros con un porcentaje nominal del 0,4% y 0,5% de carbono. En la Figura 3.44 (a), se observa que el acero fabricado con grafito presenta una menor porosidad debido a una mayor densificación durante el proceso de sinterización comparado con el resto de los aceros evaluados (Figura 3.34 (a)). Respecto a los aceros fabricados con el coque de recarburación C1.5 y coque regular C3.5 se observa, que según aumenta el tiempo de molienda, siendo este fenómeno más evidente para

el caso de los aceros con coque de recarburación C1.5. Sin embargo para el coque combustible C4.9, la porosidad es independiente del tiempo de molienda y tiene un valor ligeramente superior al acero con grafito. La Figura 3.44 (b) muestra los resultados correspondientes a un 0,5% de carbono. El acero con grafito tiene una menor porosidad, respecto a los aceros con coques, de tal manera que el comportamiento de los aceros con los tres coques no sigue la misma tendencia que para el 0,4% de carbono. No es posible encontrar un patrón lógico de comportamiento en función del tiempo de molienda, pero sí que los datos se pueden correlacionar con los resultados correspondientes a la densidad de sinterización (Figura 3.34 (b)).

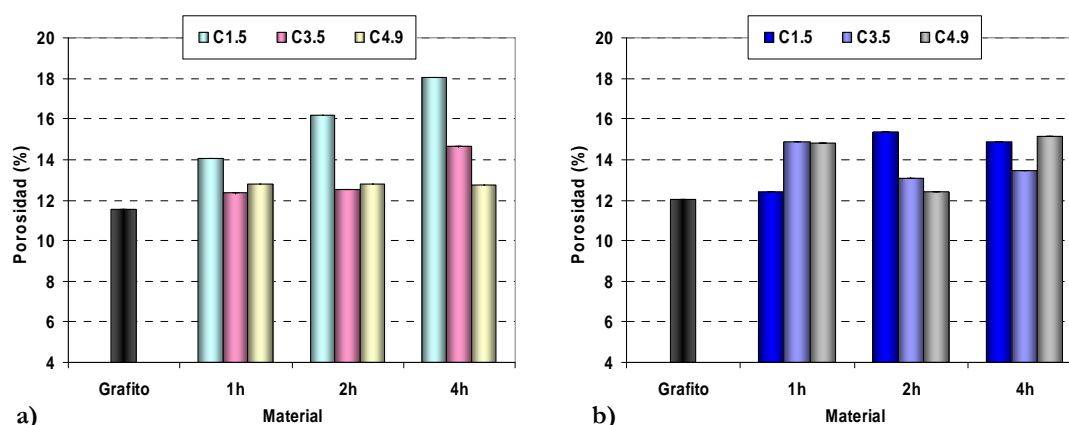


Figura 3.44.- Porcentaje de porosidad de los aceros de baja aleación con un 0,4% (a) y 0,5% (b) de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

f) Análisis microestructural

Desde la Figura 3.45 hasta la Figura 3.52 se muestran las microestructuras de las muestras de los aceros estudiados a partir de las mezclas con grafito y los tres tipos de coque de diferente naturaleza los cuales han sido molidos a 400 rpm durante 1, 2 y 4 h y para los dos porcentajes nominales de carbono (0,4% y 0,5%).

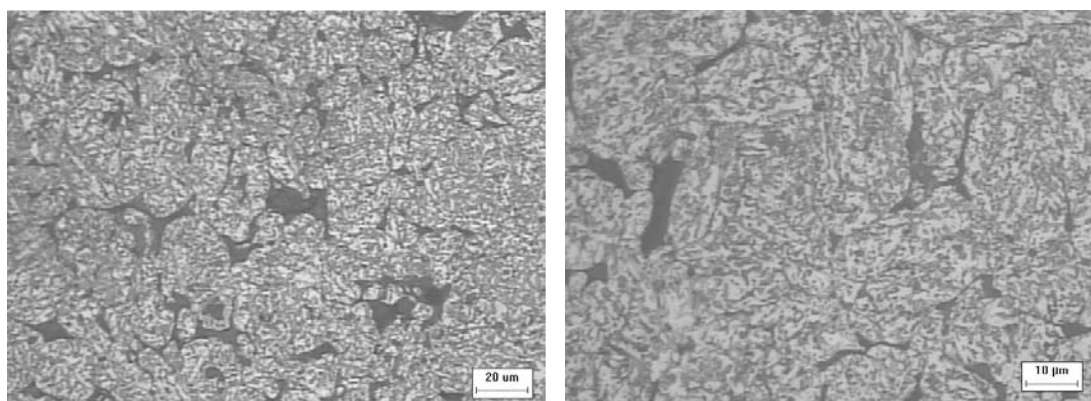


Figura 3.45.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,4 % de carbono fabricados con grafito.

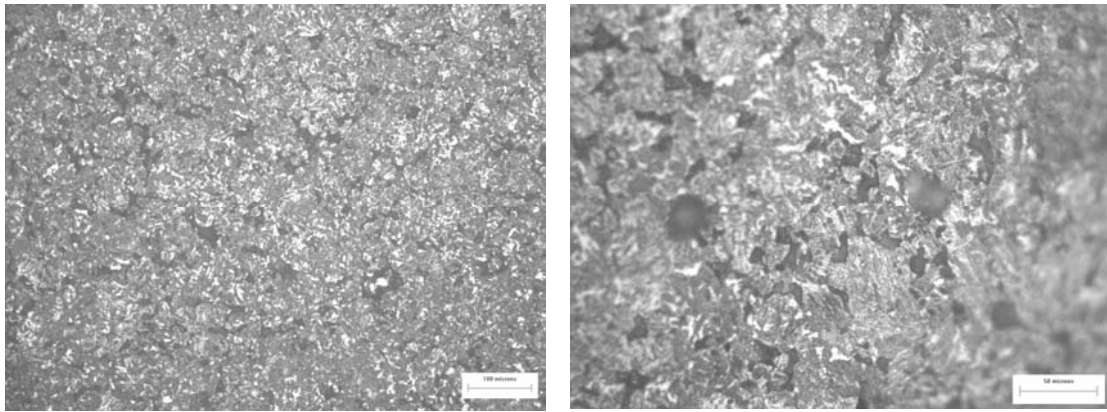
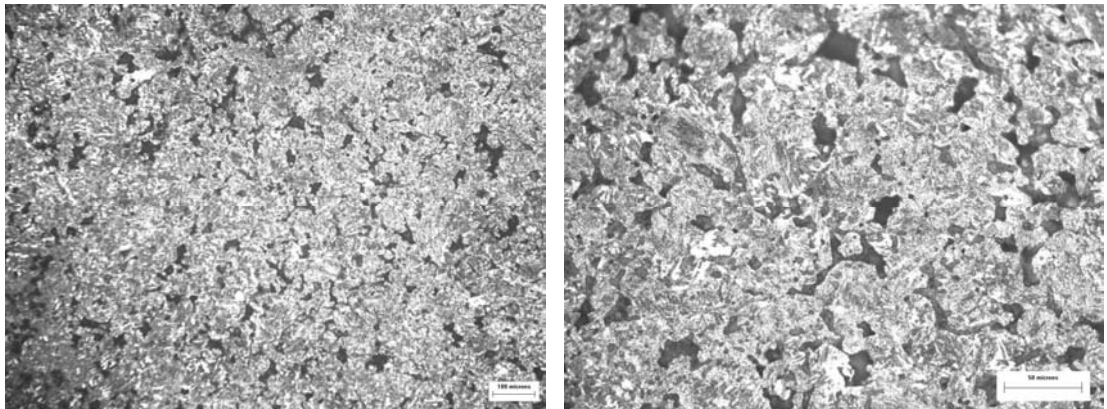
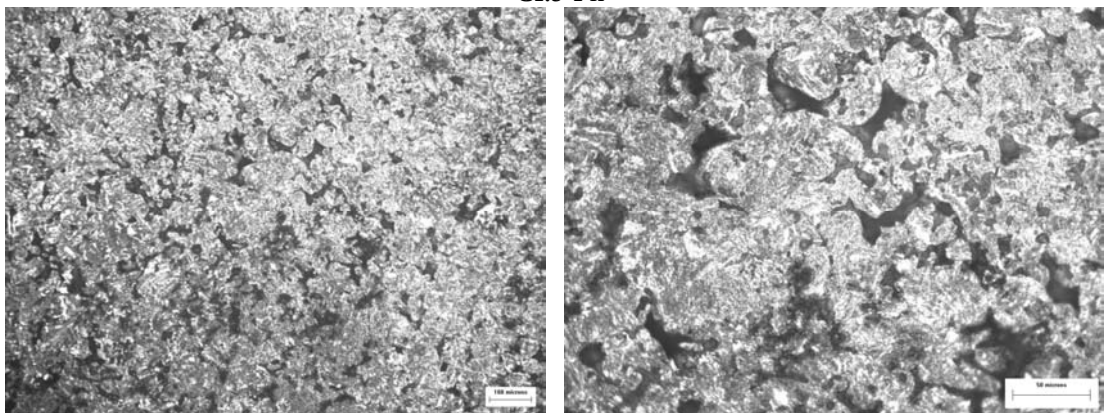


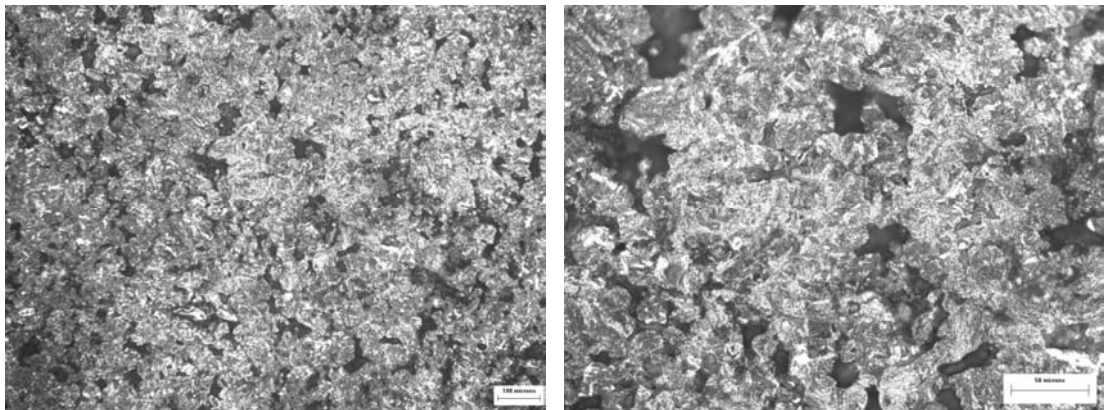
Figura 3.46.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,5 % de carbono fabricados con grafito.



C1.5-1 h



C1.5-2 h



C1.5-4 h

Figura 3.47.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,4 % de carbono fabricados con coque de recarburación C1.5 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.

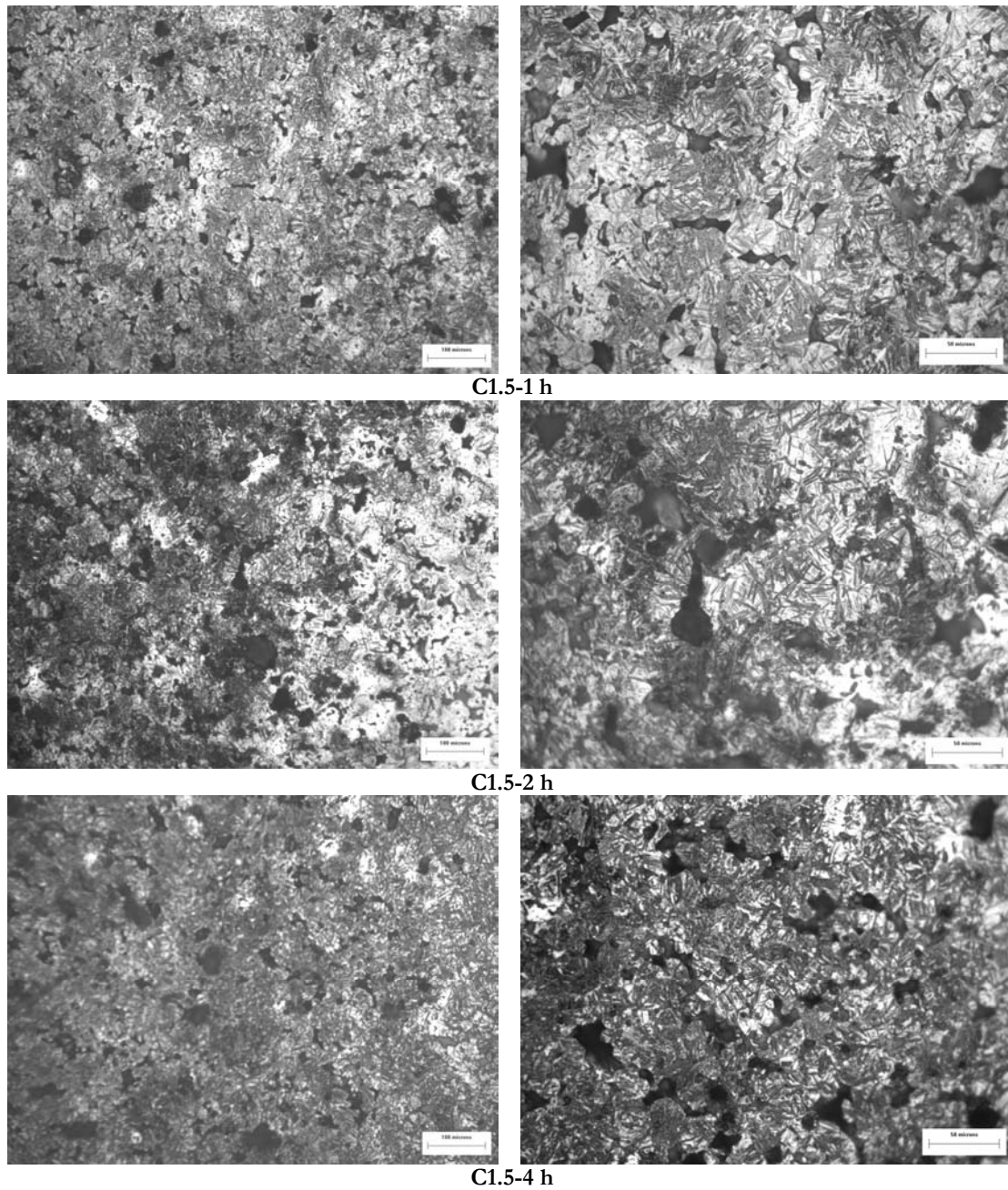
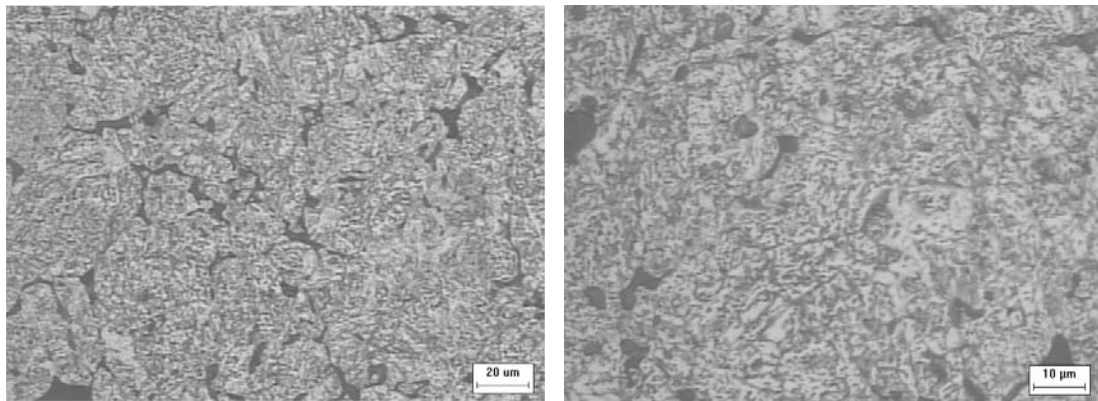
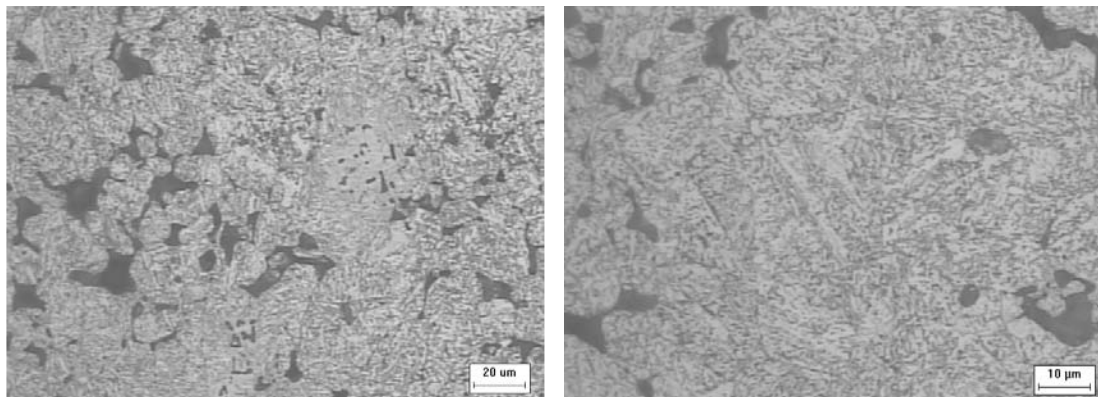


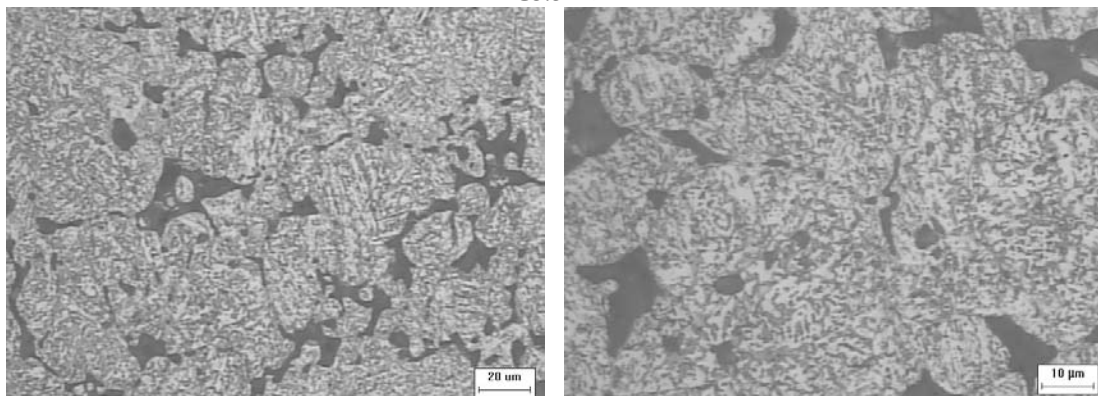
Figura 3.48.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,5 % de carbono fabricados con coque de recarburación C1.5 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.



C3.5-1 h



C3.5-2 h



C3.5-4 h

Figura 3.49.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,4 % de carbono fabricados con coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.

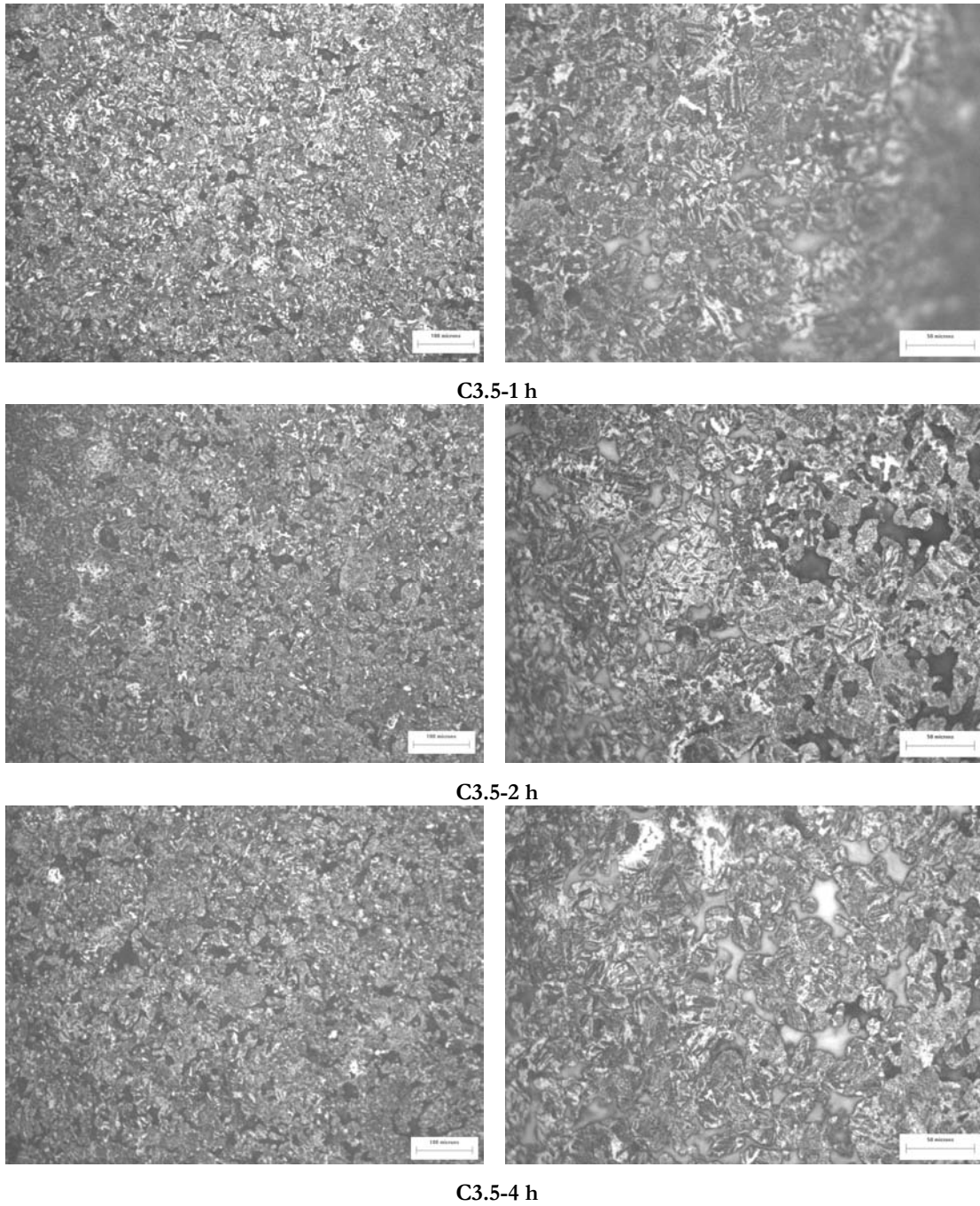
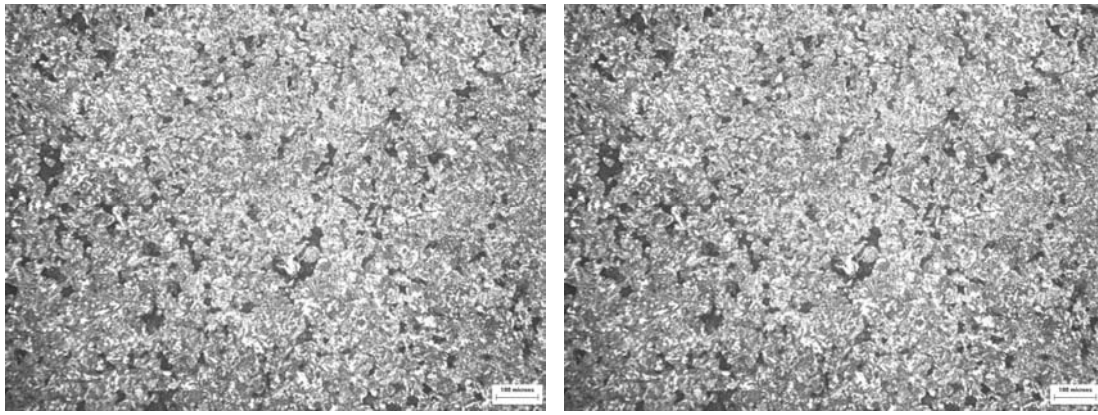
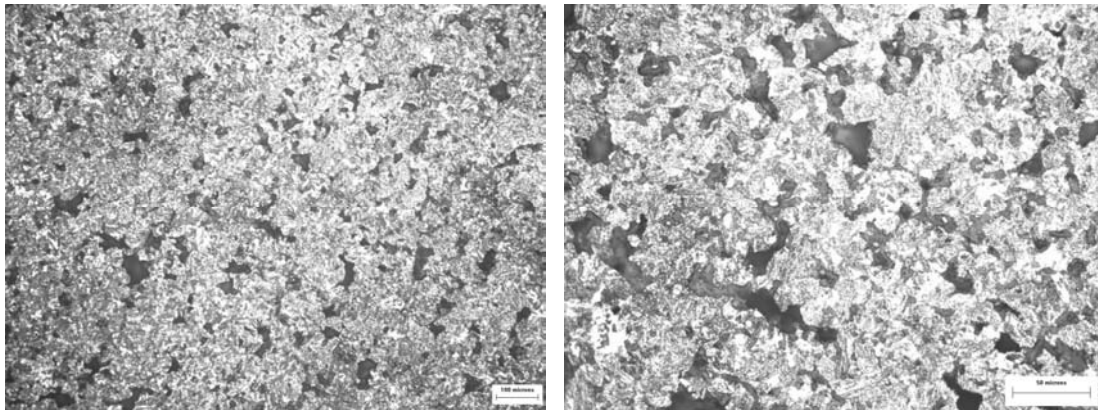


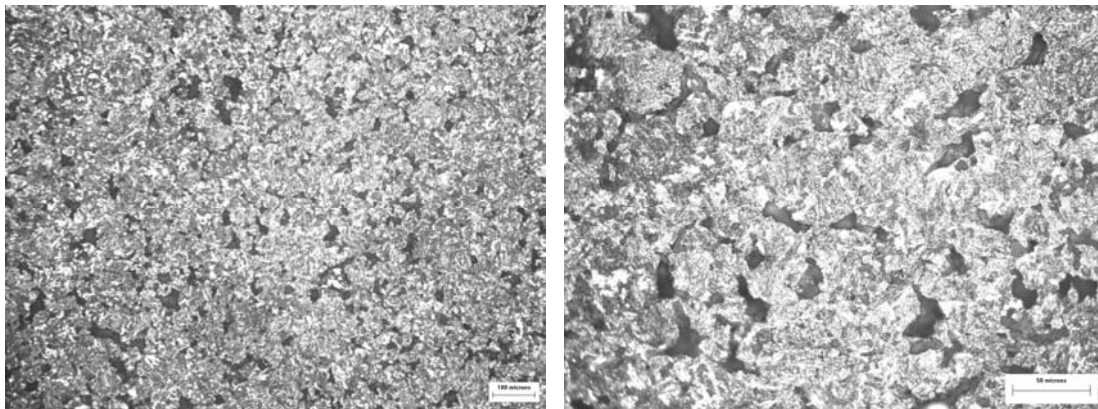
Figura 3.50.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,5% de carbono fabricados con coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.



C4.9-1 h



C4.9-2 h



C4.9-4 h

Figura 3.51.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,4 % de carbono fabricados con coque combustible C4.9 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.

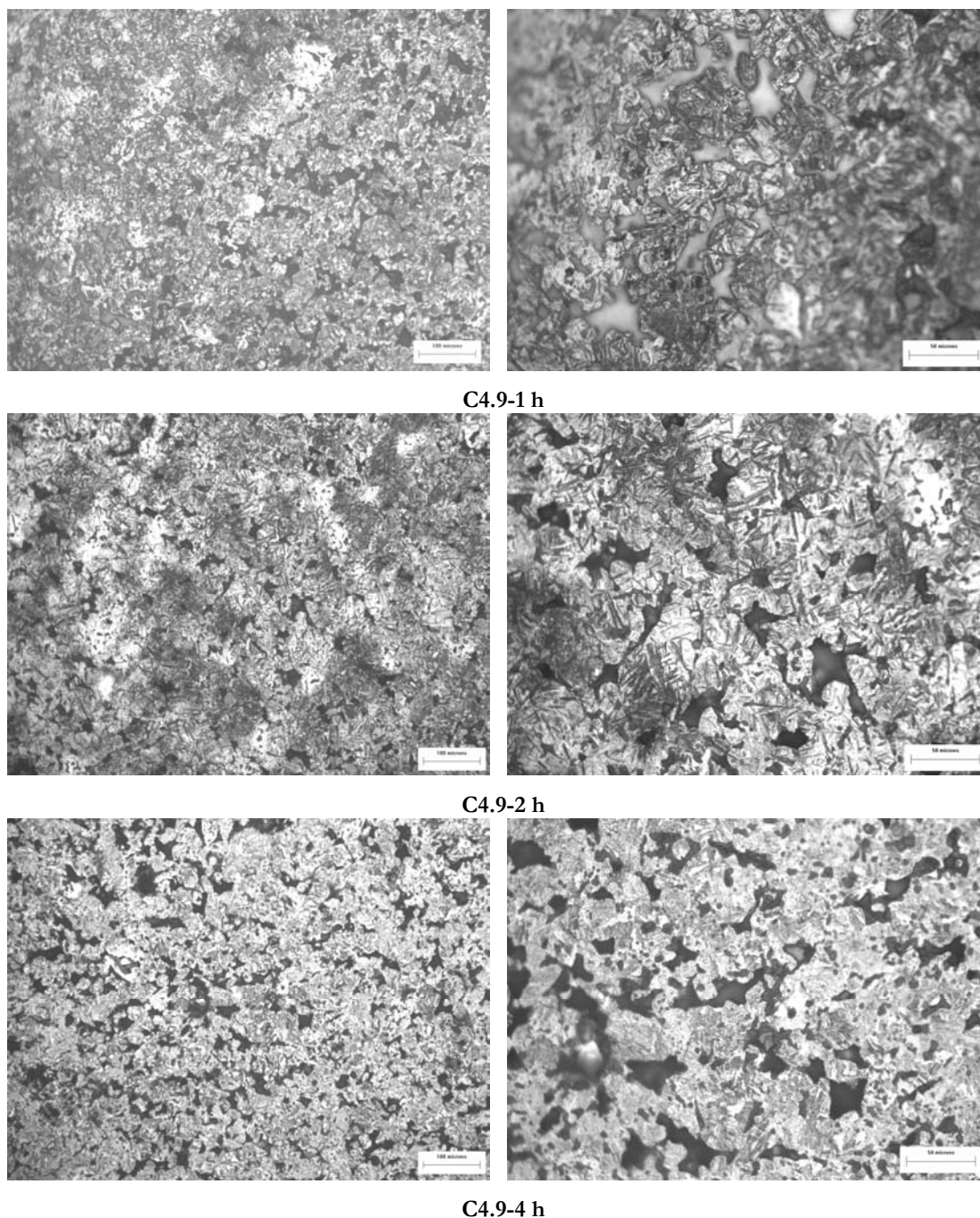


Figura 3.52.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,5% de carbono fabricados con coque combustible C4.9 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.

El primer aspecto claro que se desprende del análisis microestructural de la Figura 3.45, Figura 3.47, Figura 3.49 y Figura 3.51 es que no existen diferencias en las microestructuras entre los diferentes tipos de acero a partir de las mezclas con grafito o con las tres variedades de coque cuando el contenido nominal en carbono es del 0,4%. Sin embargo, cuando el contenido nominal en carbono es 0,5% y en el caso de los aceros con coque de recarburación C1.5 (Figura 3.48) y con coque combustible C4.9 (Figura 3.52) se observa que hay un cambio microestructural, ya que se observa la fase martensita, y es lógico ya que es un producto

competitivo con la bainita. Para el caso del acero con coque regular C3.5 y un contenido nominal en carbono de 0,5% (Figura 3.50), se observa la presencia de agujas de martensita, pero una cantidad inferior al resto de los aceros con un 0,5% de carbono nominal y fabricados con grafito (Figura 3.46) y los otros dos coques. Para todos los casos, aparecen también unas pequeñas zonas blancas entre las agujas de martensita correspondientes a austenita retenida.

g) Propiedades mecánicas

En la Figura 3.53 se muestran los valores obtenidos de resistencia a flexión de los aceros fabricados con cada uno de los tres tipos de coque en función tanto de los dos contenidos en carbono, como el tiempo de molienda del aporte carbonoso. En la Figura 3.53 (a) se observa que la resistencia a flexión de los materiales fabricados con los tres tipos de coque es ligeramente superior respecto al acero con grafito. Evaluando individualmente cada uno de ellos, se observa que el acero con coque de recarburación C1.5 es el que presenta mejor comportamiento, proporcionando mayores valores de resistencia a flexión (sobre todo después de 2 h de molienda). Teniendo en cuenta el otro contenido en carbono nominal (0,5%, Figura 3.53 (b)), se observa el mismo comportamiento anterior; mejor resistencia a flexión que la que proporciona el acero con grafito para el caso de coque de recarburación C1.5 y coque combustible C4.9, siendo incluso mejor la resistencia a flexión para este último. Se observa que el acero con coque regular C3.5 presenta los valores más bajos para todos los tiempos comparado con los tres dos coques y similares a los obtenidos con el acero con grafito.

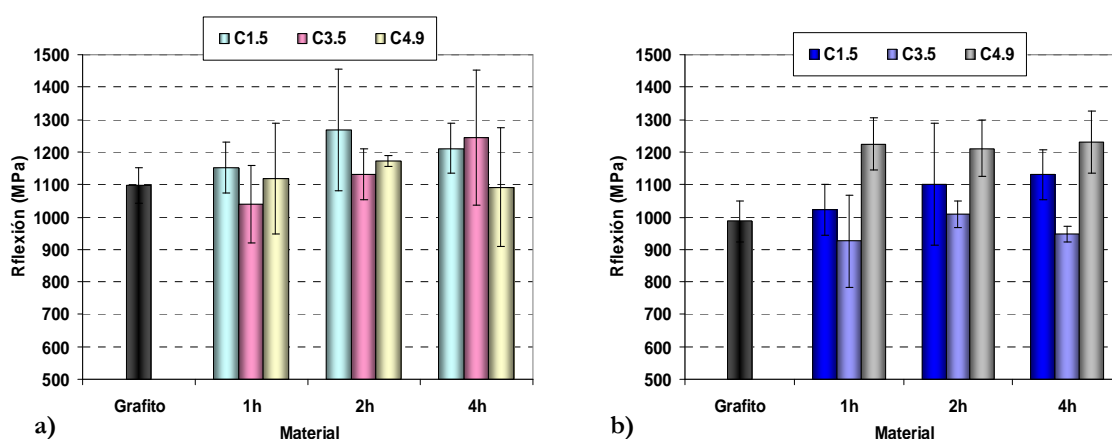


Figura 3.53.- Resistencia a flexión de los aceros de baja aleación con 0,4% (a) y 0,5% (b) de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

El ensayo de resistencia a flexión proporciona un dato adicional e importante como es la deformación que ha experimentado el material una vez ensayado (Figura 3.54). Para ambos contenidos en carbono, el acero con grafito es el material que menos se ha deformado después de ensayarlo a flexión, con deformaciones muy similares al acero con coque regular C3.5 con un 0,4% nominal de carbono (Figura 3.54 (a)) e inferiores a los aceros con otros dos coques (coque de recarburación C1.5 y coque combustible C4.9). En el caso de los aceros con un porcentaje nominal de carbono del 0,5%, las deformaciones de los aceros con grafito son similares a la de los aceros con coque regular C3.5 y siempre inferiores al 0,5%. En el caso del acero con coque de recarburación C1.5, la deformación aumenta según el tiempo de molienda al que ha sido sometido el coque previamente a la etapa de mezclado. Al comparar la influencia del contenido nominal de carbono, se observa como en los aceros con un porcentaje nominal del 0,5%, la deformación de las probetas siempre es inferior a los aceros con un 0,4% de carbono nominal.

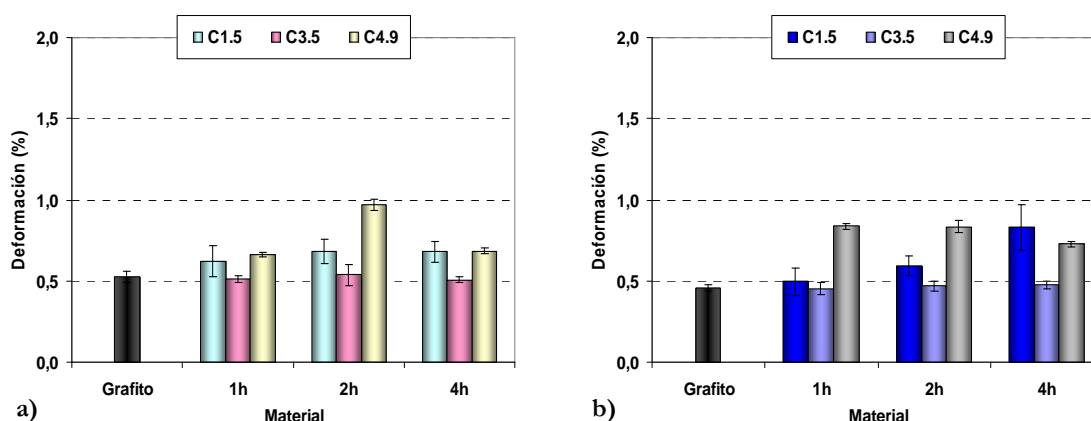


Figura 3.54.- Deformación de los aceros de baja aleación con 0,4% (a) y 0,5% (b) de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

Se han realizado medidas de dureza Vickers HV_{30} (Figura 3.55) para los dos contenidos en carbono estudiados. En la Figura 3.55 (a) se observa que la dureza para un contenido en carbono del 0,4% es similar entre el acero con grafito y los aceros con coque de recarburación C1.5 molido a 1 y 2 h. Para el resto de materiales, el valor de la dureza Vickers es similar, aunque siempre inferior al valor obtenido en el acero con grafito, y disminuyen a medida que aumenta el tiempo de molienda. Sin embargo y de manera general, para un contenido superior en carbono (0,5%, Figura 3.55 (b)), los valores de dureza que se obtienen en los aceros con los coques van aumentando y en algunos casos como el acero con coque de recarburación C1.5 es considerablemente superior al valor obtenido para el acero con grafito.

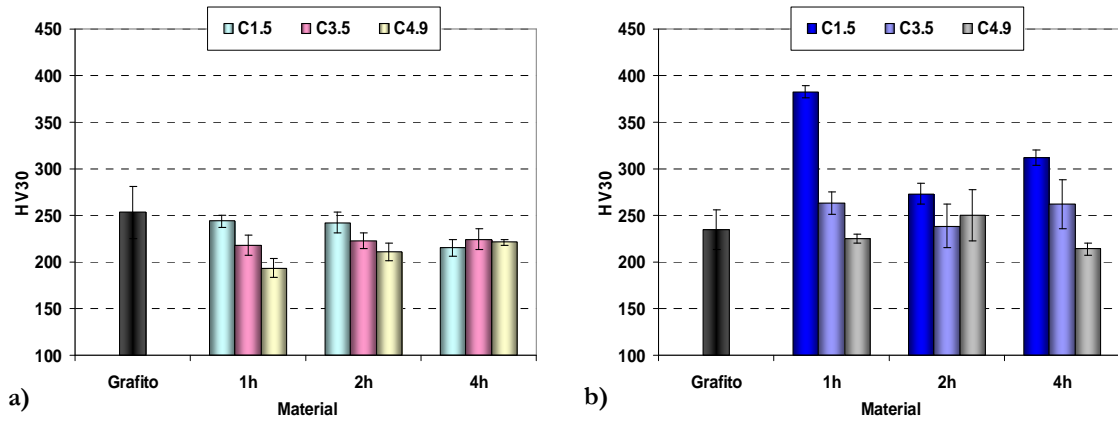


Figura 3.55.- Dureza HV₃₀ de los aceros de baja aleación con 0,4% (a) y 0,5% (b) de carbono fabricados con grafito y los tres coques molidos a 400 rpm durante diferentes tiempos.

Se han observado las superficies de fractura para el caso de los aceros cuyo contenido en carbono nominal es del 0,4% (Figura 3.56) y para los aceros de 0,5% de carbono nominal (Figura 3.57). En las fractografías de la Figura 3.56, tanto para los aceros con grafito y coque la fractura es dúctil, con alguna zona frágil. Si el contenido en carbono es del 0,5%, independientemente del tipo de derivado carbonoso, la fractura predominante es dúctil, con alguna zona de fractura tipo frágil.

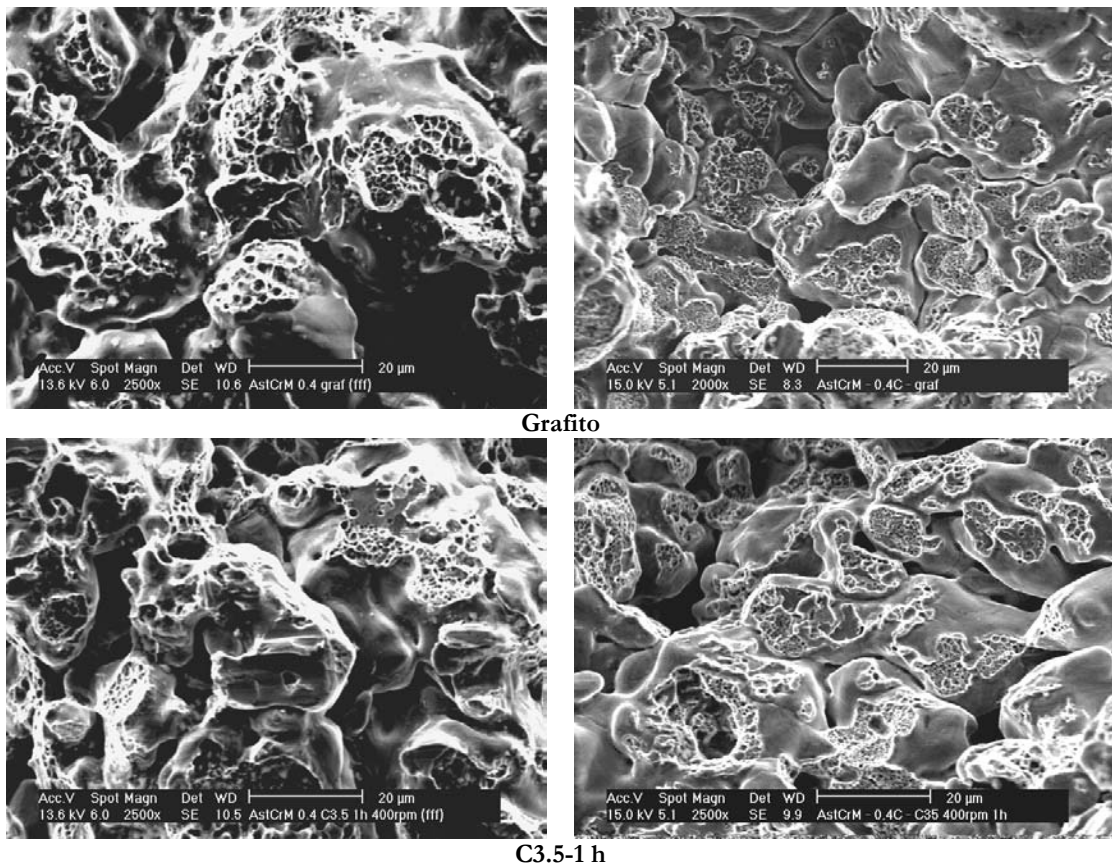


Figura 3.56.- Fractografías de los aceros fabricados con un 0,4% con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante 1 h de las probetas ensayadas a flexión.

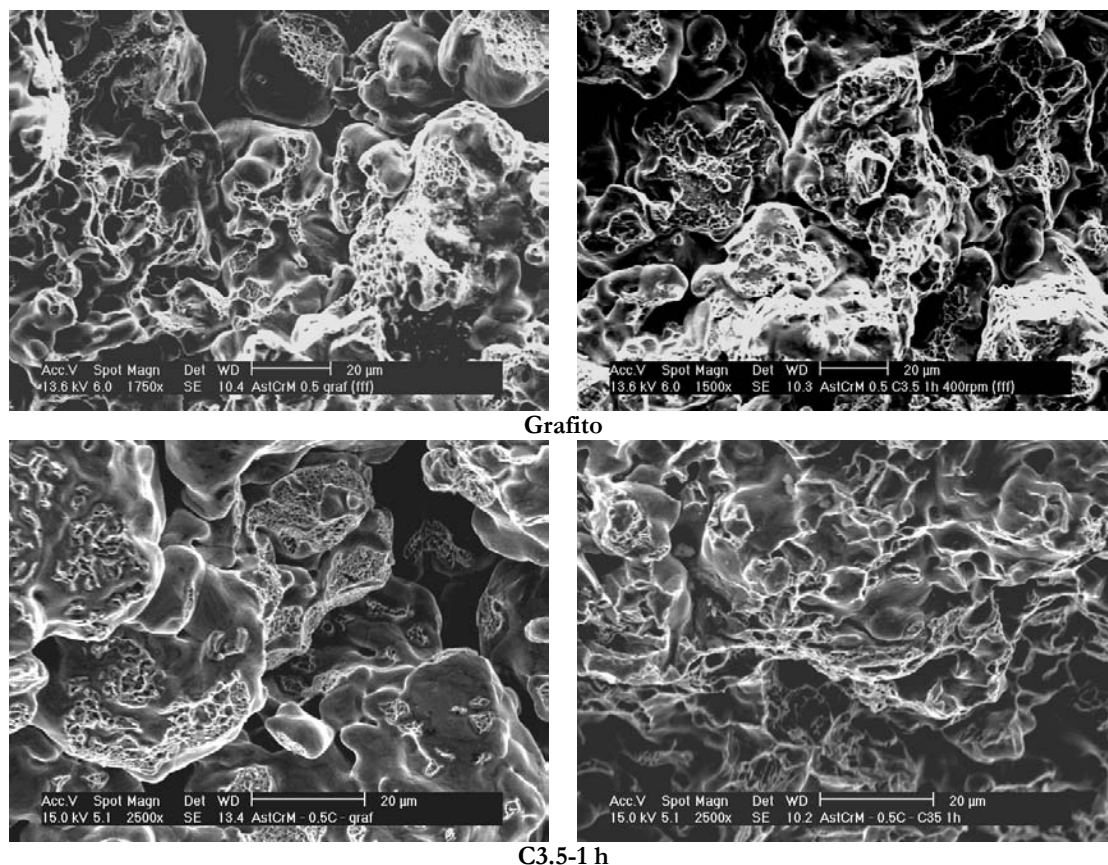


Figura 3.57.- Fractografías de los aceros fabricados con un 0,5% con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante 1 h de las probetas ensayadas a flexión.

h) Análisis estadístico

Se ha realizado el diseño factorial entre los aceros con un contenido en carbono del 0,2% y 0,4% teniendo en cuenta los factores elegidos para este estudio, que han sido el tipo de coque (C1.5, C3.5 y C4.9) molido 1 h y el contenido en carbono nominal añadido (0,2% y 0,4%). En la Figura 3.58 se observa cómo influyen los factores considerados en el diseño factorial sobre cada una de las variables respuesta, como densidad de sinterización, porcentaje de carbono, dureza y resistencia a flexión. Para este caso también se ha realizado un diseño factorial a dos niveles, tipo (3x2). Los factores elegidos son los siguientes:

A: Tipo de coque (coque de recarburación C1.5 a coque combustible C4.9).

B: Porcentaje de carbono nominal: 0,2 y 0,4%.

AB: Influencia simultánea del porcentaje de carbono y del paso del coque de recarburación C1.5 a coque combustible C4.9.

AA: Paso intermedio de coque regular C3.5 a coque combustible C4.9.

La Figura 3.58 muestra la representación gráfica de la influencia conjunta (positiva, color azul; negativa, color naranja) de los factores considerados para el diseño factorial. El parámetro que tiene una mayor influencia es el que presenta el valor más alto del efecto estandarizado. Por lo tanto, para el caso del carbono del acero sinterizado, B (carbono añadido) es lo que más influye en el resultado final, como era de esperar. Para el caso de la densidad de sinterización, el tipo de coque es lo que más influye en el resultado final.

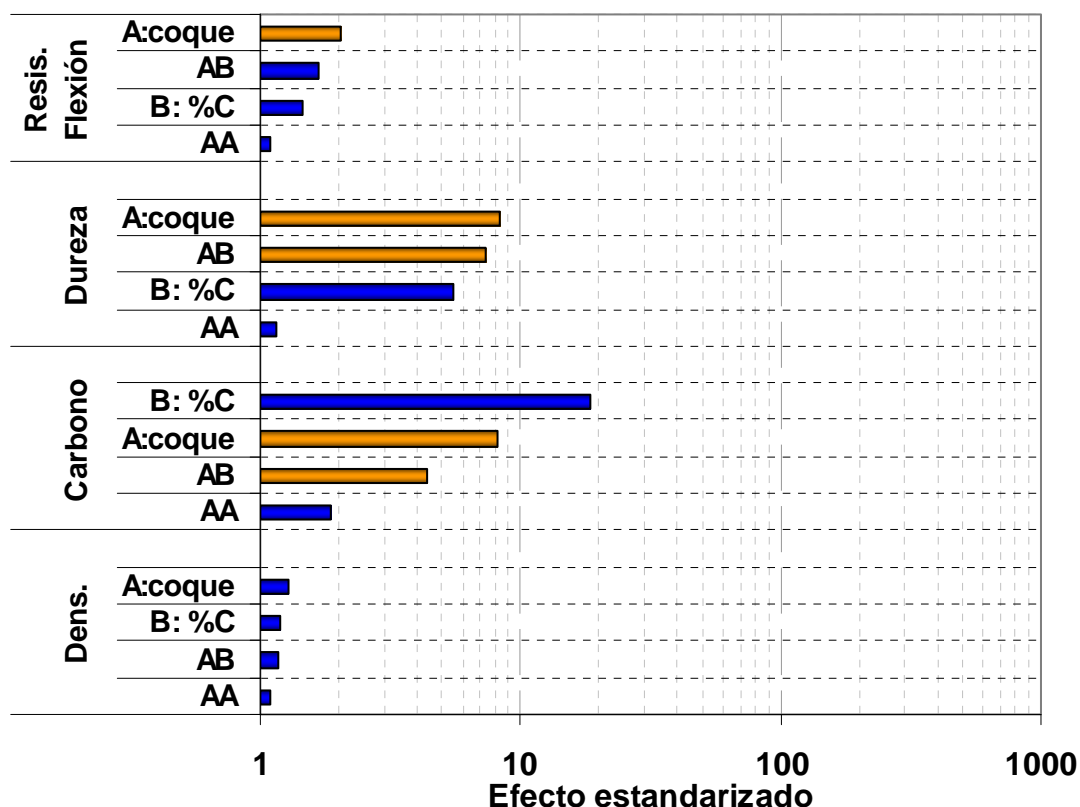


Figura 3.58.- Diagrama de Pareto correspondiente a los factores considerados sobre las diferentes propiedades de los aceros de baja aleación con 0,2 y 0,4% de carbono (densidad del sinterizado, contenido en carbono, dureza, resistencia a flexión). Nota: Las barras azules indican la influencia positiva sobre el parámetro y las barras naranjas son indicadores de la influencia negativa sobre el parámetro evaluado.

Análogamente se puede representar gráficamente cada uno de los efectos de los parámetros (factores) evaluados (tipo de coque y porcentaje de carbono), para evidenciar la principal influencia (Figura 3.59). En el caso de la densidad de sinterización (Figura 3.59 (a)), para los dos factores que se han tenido en cuenta, se observa que al pasar de un coque a otro, y al aumentar el porcentaje de carbono, aumenta dicha propiedad. En la Figura 3.59 (b), el empleo de coque combustible hace disminuir el porcentaje de carbono debido a que tiene un menor porcentaje de carbono de partida, y como es lógico, un aumento de carbono, sí que aumenta el contenido de carbono final. En la dureza (Figura 3.59 (c)), un aumento de carbono hace

que la dureza aumente, sin embargo, el empleo de diferentes coques hace disminuir esta propiedad. En los valores de la resistencia a flexión (Figura 3.59 (d)) como en casos anteriores el paso de un coque a otro hace que la resistencia a flexión disminuya, sin embargo, el aumento de carbono implica que la resistencia a flexión mejore ligeramente. Para concluir el estudio, en la Tabla III.7 se recogen los valores correspondientes a la Tabla Anova, concretamente el P-valor y R^2 .

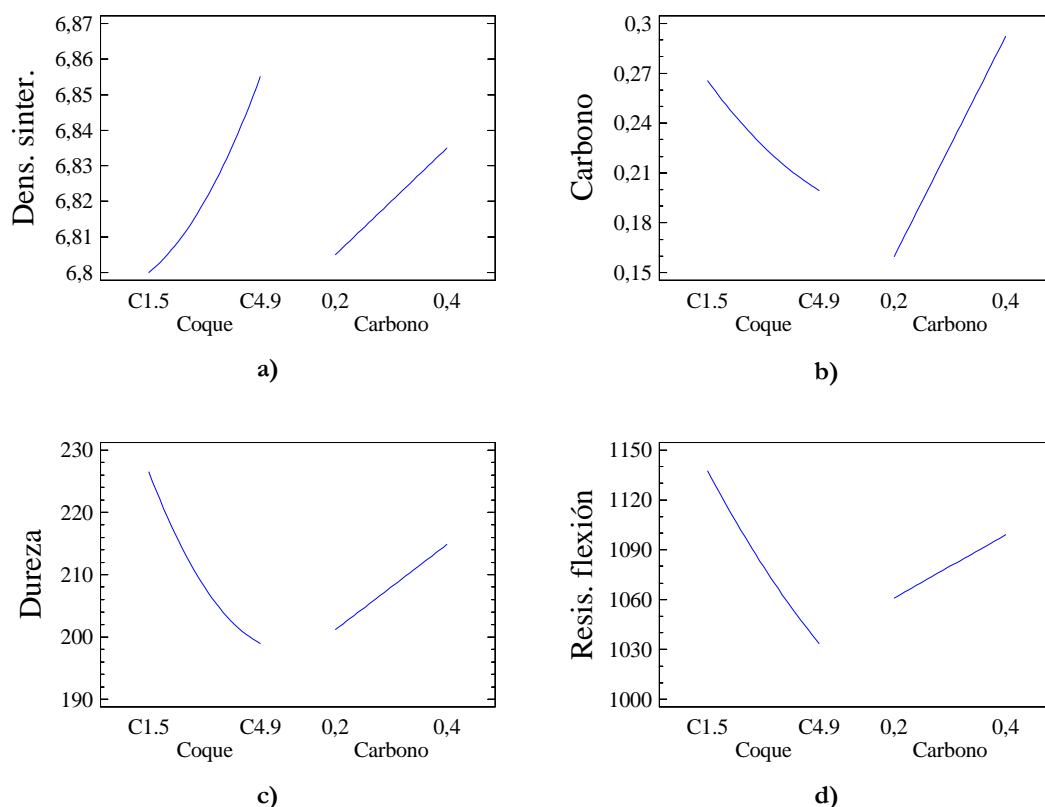


Figura 3.59.- Diagramas de los efectos principales evaluados sobre las propiedades estudiadas: densidad de sinterización (a), contenido en carbono (b), dureza (c) y resistencia a flexión (d).

Tabla III.7.- Tabla Anova para cada uno de las propiedades evaluadas según los efectos estudiados.

Nota: Los valores marcados en **negrita** son aquellos que influyen en la propiedad considerada.

		A: coque	B: Carbono	AA	AB
Densidad	P-valor	0,83	0,88	0,97	0,89
	R ²	12,51			
Carbono	P-valor	0,09	0,04	0,57	0,18
	R ²	99,73			
Dureza	P-valor	0,09	0,14	0,38	0,10
	R ²	99,14			
Resistencia a flexión	P-valor	0,50	0,73	0,96	0,63
	R ²	62,22			

También se ha realizado el diseño factorial entre los aceros con un contenido en carbono nominal del 0,4% y 0,5% teniendo en cuenta los factores elegidos para este estudio, que han sido el tipo de coque (coque de recarburación C1.5, coque regular C3.5 y coque combustible C4.9), horas de molienda y contenido de carbono (0,4% y 0,5%). En la Figura 3.60 se observa cómo influyen los factores considerado en el diseño factorial sobre cada una de las variables respuesta, como densidad de sinterización, porcentaje de carbono, dureza y resistencia a flexión. Para este caso también se ha realizado un diseño factorial a tres niveles, tipo (3x2). Los factores elegidos son los siguientes:

A: Tipo de coque (coque de recarburación C1.5 a coque combustible C4.9).

B: Horas de molienda: 1, 2 y 4 h.

C: Porcentaje de carbono: 0,4 y 0,5%.

AA: Paso intermedio de coque regular C3.5 a coque combustible C4.9.

AC: Influencia simultánea de las horas de molienda y del paso del coque de recarburación C1.5 a coque combustible C4.9.

AB: Influencia simultánea del porcentaje de carbono y del paso del coque de recarburación C1.5 a coque combustible C4.9.

BC: Influencia simultánea de las horas de molienda y paso en el porcentaje de carbono nominal de 0,4% a 0,5%.

La Figura 3.60 muestra la representación gráfica de la influencia conjunta (positiva, color azul; negativa, color naranja) de los factores considerados para el diseño factorial. El parámetro que tiene una mayor influencia es el que presenta el valor más alto del efecto estandarizado. Por lo tanto, para el caso del carbono, C (porcentaje de carbono), A (tipo de coque) y AA (paso de coque regular C3.5 a coque combustible C4.9) son los factores que más influyen en el resultado final como era de esperar. Para el caso de la dureza los factores que más influyen son A y C.

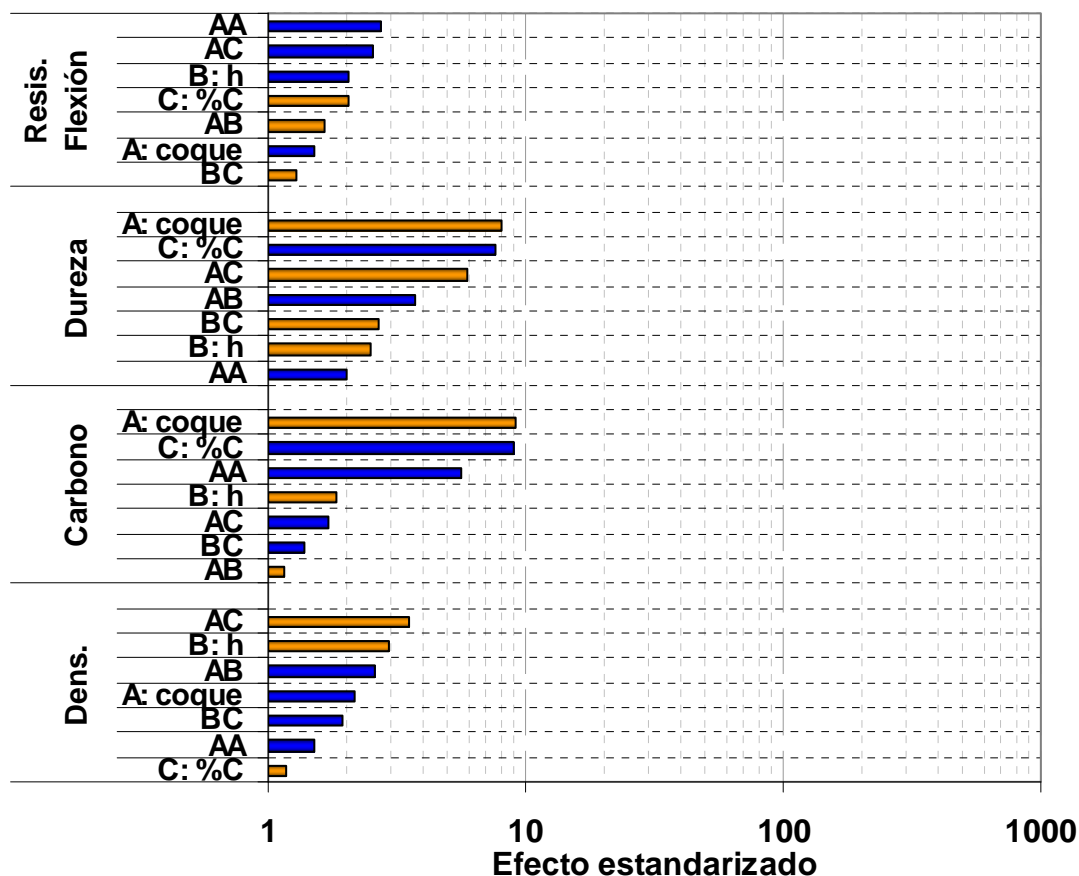


Figura 3.60.- Diagrama de Pareto correspondiente a los factores considerados sobre las diferentes propiedades de los aceros de baja aleación con un 0,4% y 0,5% de carbono (densidad del sinterizado, contenido en carbono, dureza, resistencia a flexión). Nota: Las barras azules indican la influencia positiva sobre el parámetro y las barras naranjas son indicadores de la influencia negativa sobre el parámetro evaluado).

En la Figura 3.61 se muestran los efectos de cada uno de los factores considerados sobre los parámetros. En cuanto a la densidad de sinterización (Figura 3.61 (a)) el empleo de coque combustible C4.9 en el acero promueve un aumento en los valores de la densidad de sinterización, sin embargo, el aumento de las horas de molienda y del porcentaje de carbono hace que los valores de la densidad de sinterización disminuyan, sobre todo al emplear 4 h de molienda. En cuanto al porcentaje de carbono final (Figura 3.61 (b)) como era de esperar, el coque de recarburación C1.5 hace que los valores de carbono sean mayores con respecto a la utilización de los otros dos coques, además a bajas horas de molienda también se obtienen los valores más altos y con un porcentaje mayor de carbono añadido (0,5%). Los valores de la dureza ((Figura 3.61 (c)) son los esperados, ya que el empleo de coque de recarburación C1.5 hace que la dureza aumente, así como el aumento en el porcentaje de carbono. No obstante, la molienda disminuye los valores de dureza. Por último, en la resistencia a flexión de los materiales (Figura 3.61 (d)) se observa que el empleo de coque de recarburación C1.5 y coque combustible C4.9 son los más adecuados en los aceros sinterizados y un mayor tiempo de

molienda, así como un porcentaje de carbono de 0,4%. Para concluir el estudio, en la Tabla III.8 se recogen los valores correspondientes a la Tabla Anova, concretamente el P-valor y R^2 .

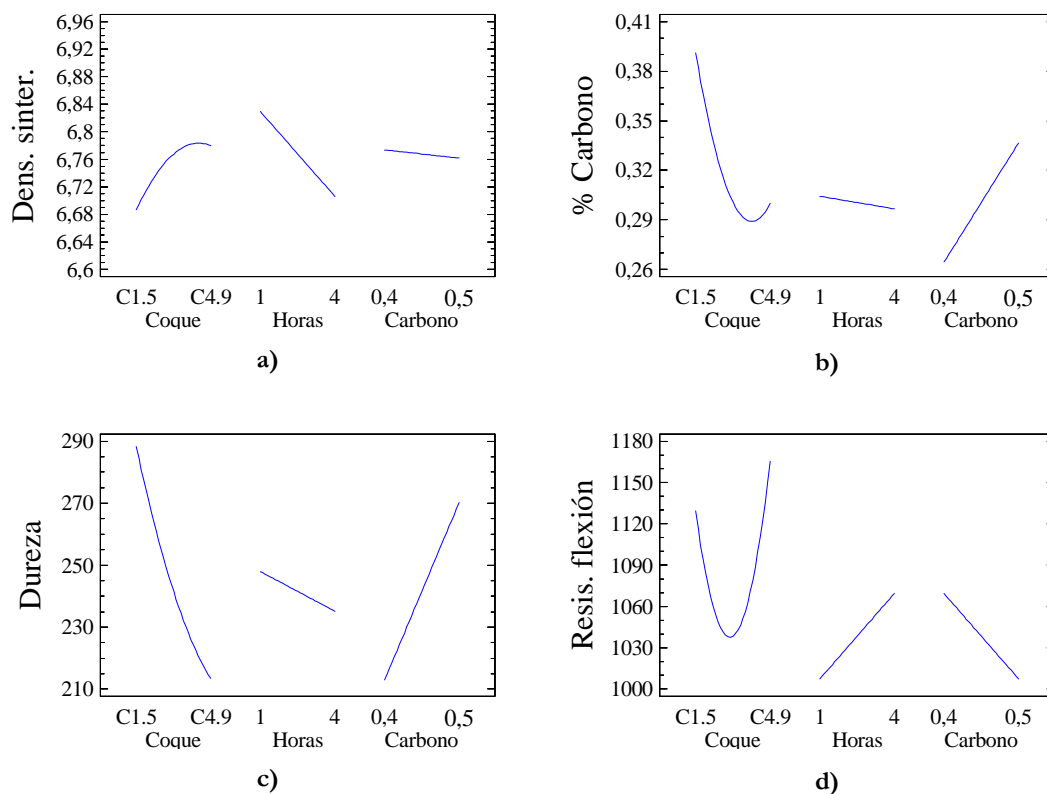


Figura 3.61.- Diagramas de los efectos principales evaluados sobre las propiedades estudiadas: densidad de sinterización (a), contenido en carbono (b), dureza (c) y resistencia a flexión (d).

Tabla III.8.- Tabla Anova para cada uno de las propiedades evaluadas según los efectos estudiados.

Nota: Los valores marcados en **negrita** son aquellos que influyen en la propiedad considerada.

		A: coque	B: Horas	C: Carbono	AA	AB	AC	BC
Densidad	P-valor	0,300	0,127	0,863	0,640	0,183	0,064	0,399
	R ²	79,333						
Carbono	P-valor	0,001	0,451	0,001	0,010	0,894	0,517	0,730
	R ²	97,444						
Dureza	P-valor	0,002	0,212	0,003	0,371	0,052	0,008	0,164
	R ²	97,050						
Resistencia a flexión	P-valor	0,645	0,358	0,359	0,161	0,556	0,195	0,794
	R ²	67,368						

3.3.4. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN CON ALTO PORCENTAJE EN CARBONO (0,8-0,9%)

Para finalizar con el estudio de los aceros de baja aleación, se han fabricado aceros con un alto contenido en carbono a partir de mezclas con Astaloy CrM y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a varios tiempos de molienda (1, 2 y 4 h) (Tabla III.4).

a) Compresibilidad

En la Figura 3.62 (a) se muestran los resultados de la densidad en verde. Se observa que en general, los valores correspondientes a un contenido en carbono nominal del 0,8% son ligeramente superiores al 0,9%. Para el caso del acero con grafito, los valores son superiores a los valores obtenidos con el coque regular C3.5 molido a diferentes tiempos. Para estos aceros no existen diferencias significativas. Al estudiar los datos referentes a la densidad relativa (Figura 3.62 (b)), se puede observar que no hay diferencias significativas entre el acero con grafito y el acero con coque, ya que los valores obtenidos para cada uno de los aceros están en torno a un 85%.

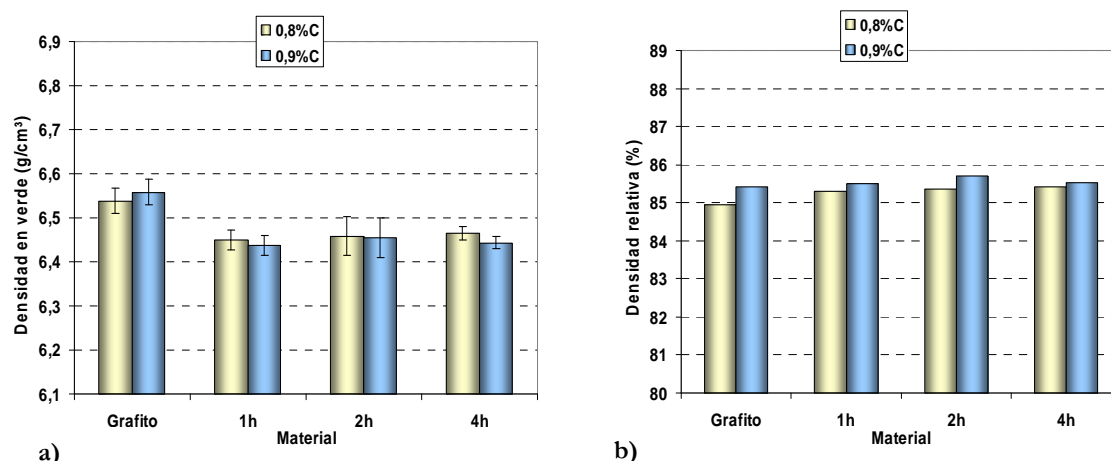


Figura 3.62.- Densidad en verde (a) y densidad en verde relativa (b) correspondientes al acero de baja aleación con un 0,8% y 0,9% de carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

b) Sinterización

En la Figura 3.63 (a) se muestran los valores resultantes de la densidad de sinterización de los aceros fabricados con alto contenido en carbono. Se observa que para el contenido nominal de 0,8% de carbono, el material que mejor ha densificado es el fabricado con coque regular C3.5 molido durante 1 h, superando ligeramente el valor obtenido para el acero fabricado con grafito. Para casi todos los aceros fabricados con un 0,8 % de carbono nominal, excepto 4 h, la densidad del sinterizado es ligeramente mayor que para un contenido en carbono del 0,9%. Este mismo fenómeno se puede observar en el acero con grafito. En la Figura 3.63 (b) se han

representado los valores correspondientes al parámetro de densificación. Estos resultados muestran una gran diversidad de valores, solo para el contenido nominal en carbono del 0,9% se muestran los resultados algo semejantes (excepto 2 h) donde se ha producido una densificación cercana al 25%. También hay que resaltar el diferente valor que se obtiene del parámetro de densificación para el acero con grafito en los dos contenidos evaluados.

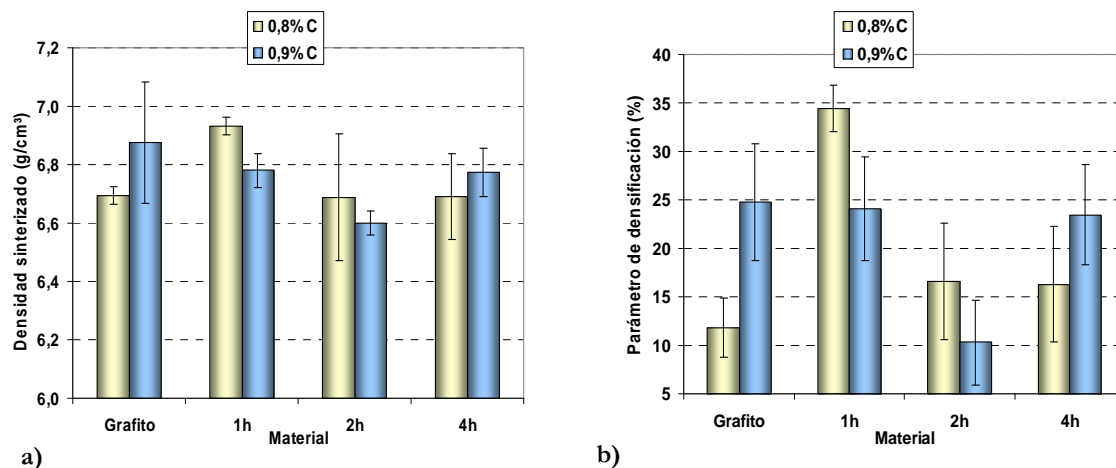


Figura 3.63.- Densidad de sinterizado (a) y parámetro de densificación (b) de los aceros de baja aleación fabricados con un 0,8% y 0,9% de carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

c) Variación dimensional

A continuación, en la Figura 3.64, se estudia la variación dimensional respecto al compacto en verde y respecto a la matriz que han sufrido los aceros después del proceso de sinterización. En la Figura 3.64 (a), la mayoría de los aceros experimentan hinchamientos, salvo el acero con grafito en un 0,8% de carbono nominal que ha sufrido contracción, al igual que el acero con un 0,8% molido 1 h y el acero con un 0,9% molido 2 h. Como se puede ver en la Figura 3.64 (b), los aceros con grafito presentan una mayor variación dimensional, superior cuando mayor es el porcentaje nominal de carbono y superior a todos los aceros con coque regular C3.5.

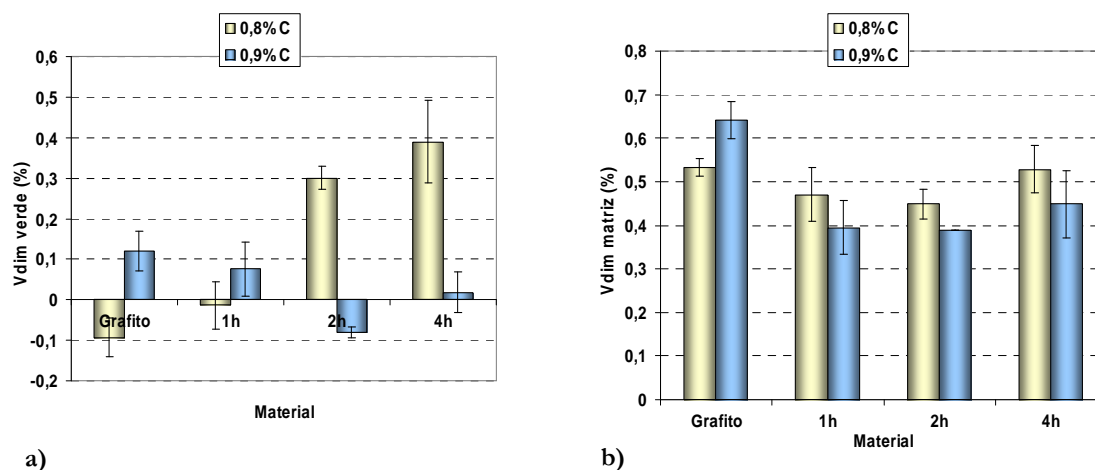


Figura 3.64.- Variación dimensional en verde (a) y respecto a la matriz (b) de los aceros de baja aleación fabricados con un 0,8% y 0,9% de carbono a partir de mezclas con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

d) Contenido en carbono

Los contenidos finales de carbono de los aceros se muestran en la Figura 3.65. No obstante se puede observar como independientemente de la naturaleza del aporte carbonoso, existe una pérdida de carbono próxima al 0,2% y 0,3% para un contenido en carbono nominal del 0,8% y 0,9%. Además, las pérdidas de carbono son ligeramente menores en los aceros con grafito comparándolos con los aceros con coque regular C3.5.

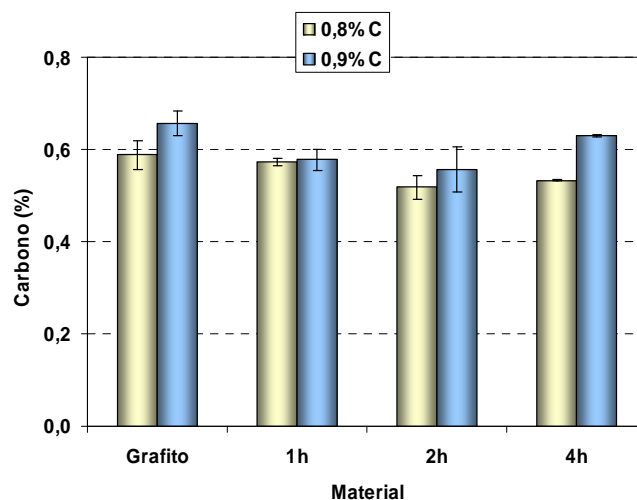


Figura 3.65.- Porcentajes de carbono de los aceros de baja aleación con 0,8 y 0,9 % de carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.

e) Porosidad

En la Figura 3.66 se muestran las microfografías correspondientes a la porosidad de los aceros con un contenido en carbono del 0,8% (izquierda) y 0,9% (derecha). Como ocurre en casos anteriores, no se observan diferencias notables entre los diferentes aceros, además de presentar similares distribuciones homogéneas de poros y un pequeño tamaño de los mismos.

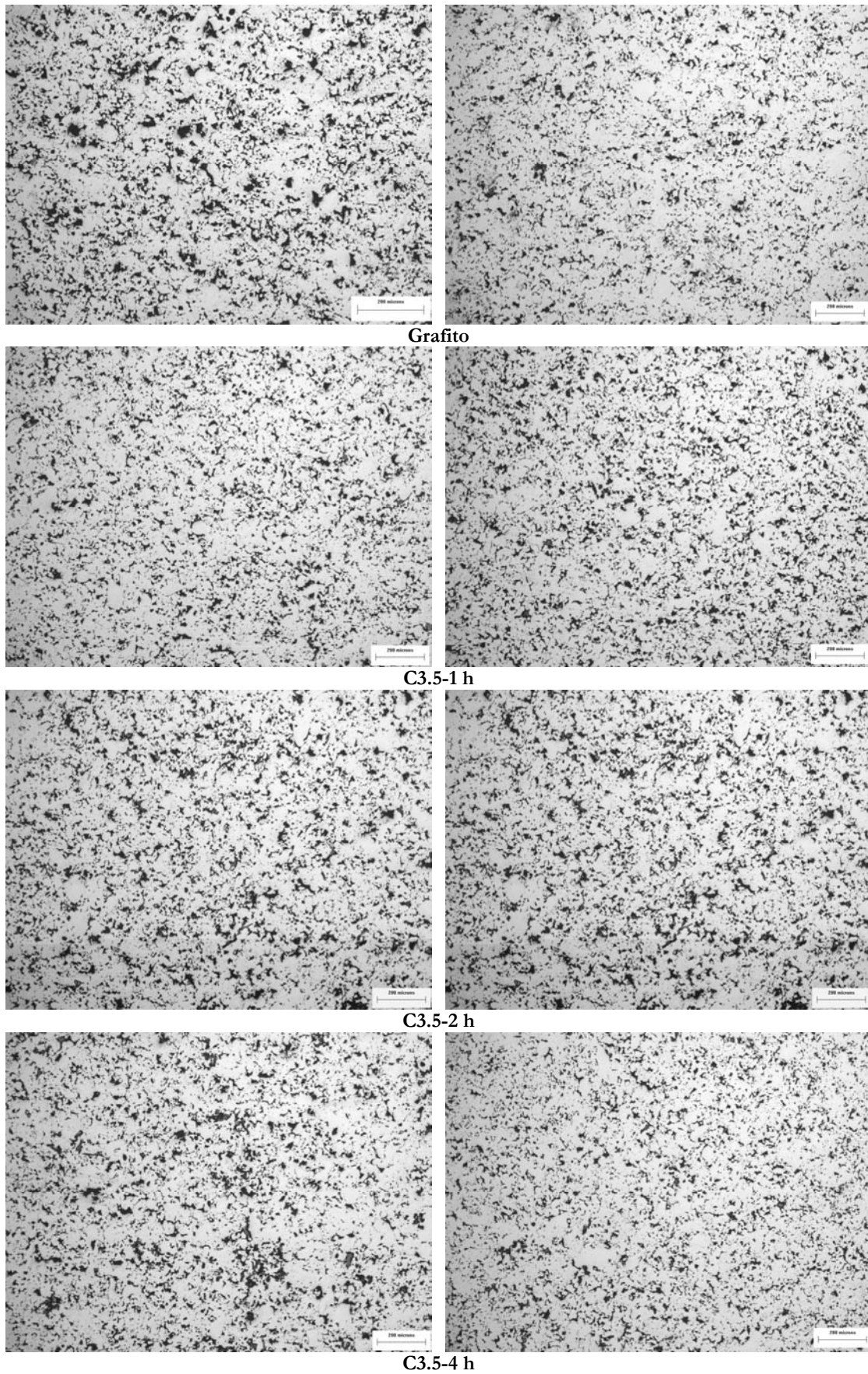


Figura 3.66.- Micrografías correspondientes a la porosidad de los aceros baja aleación con un 0,8% (izquierda) y 0,9% (derecha) de carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.

En la Figura 3.67 se han representado gráficamente los valores correspondientes a la porosidad de cada material. Para un contenido nominal de carbono del 0,8% el acero con coque regular C3.5 molido a 1 h es el que presenta un valor más bajo de la porosidad, incluso menor que el resultado obtenido para los aceros con grafito. En el resto de aceros, con coque regular C3.5 el valor de la porosidad aumenta con respecto a 1 h de molienda y se mantiene constante. Para un contenido en carbono del 0,9%, se observa que la porosidad más baja la tiene el acero con grafito y para el caso del coque regular C3.5, el valor máximo de porosidad es al cabo de 2 h de molienda. Todos los datos obtenidos son bastante parecidos y no existen diferencias significativas entre los distintos aceros independientemente del contenido en carbono.

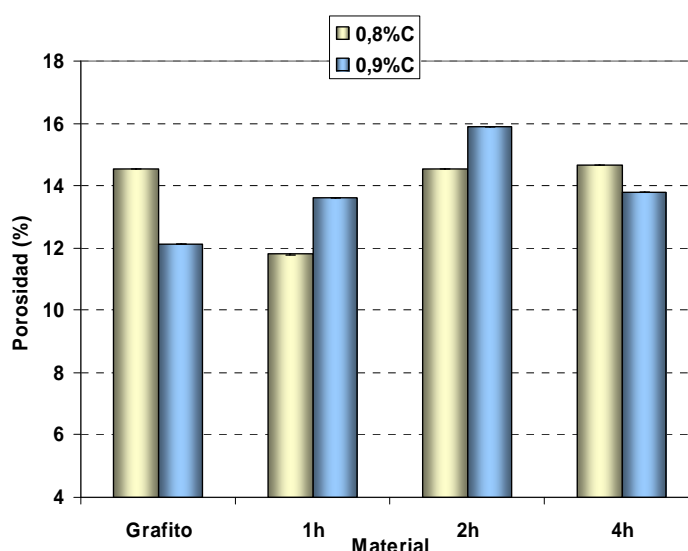


Figura 3.67.- Porcentaje de porosidad de los aceros de baja aleación con 0,8 y 0,9 % de carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.

f) Análisis microestructural

Se ha realizado un análisis microestructural de todos estos aceros (Figura 3.68 y Figura 3.69). Así, por tanto, se puede justificar el comportamiento que se ha visto en resultados anteriores. En todos los aceros independientemente del porcentaje nominal de carbono y en aquellas con diferente naturaleza para el material utilizado como aporte carbonoso, se observa que la microestructura que presentan los aceros es martensítica. En las micrografías mostradas tanto en la Figura 3.68 como en la Figura 3.69, se aprecian perfectamente las agujas de martensita, con algunas zonas de austenita retenida.

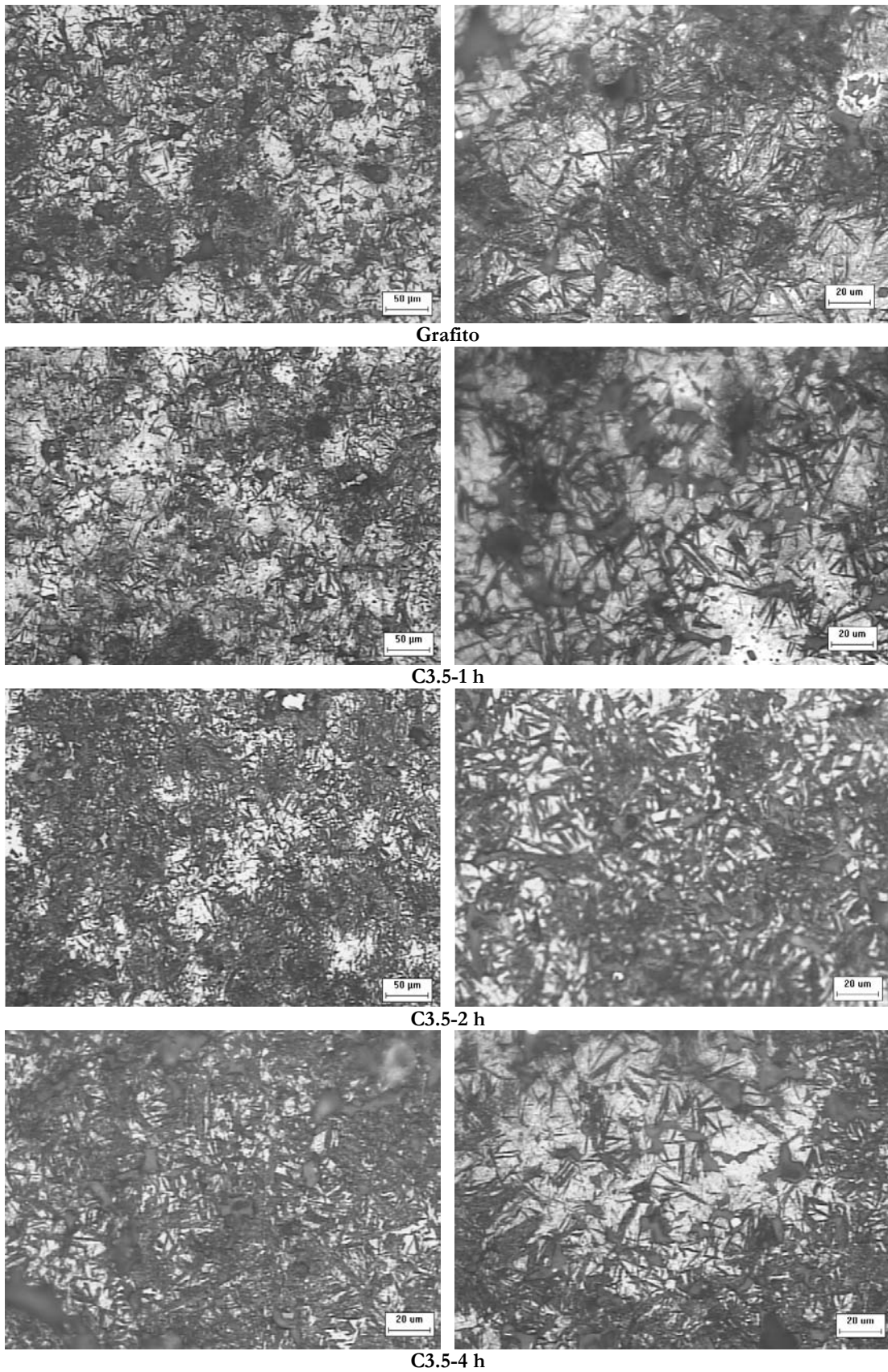


Figura 3.68.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,8 % de carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.

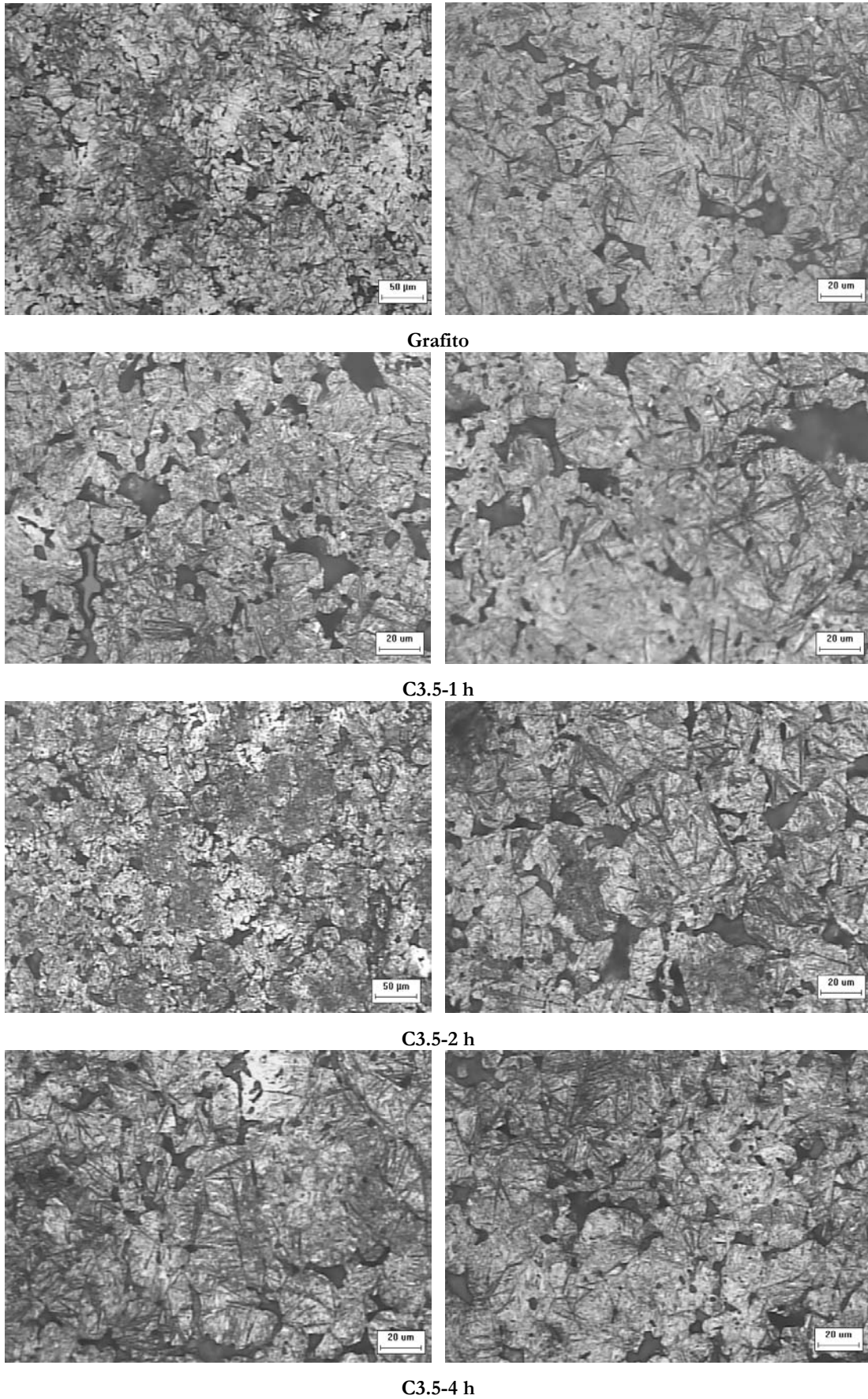


Figura 3.69.- Microestructura de los aceros de baja aleación con 0,9 % de carbono fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante diferentes tiempos.

g) Propiedades mecánicas

Al estudiar los valores obtenidos, una vez ensayadas las probetas a flexión, se observa en la Figura 3.70 (a) que al pasar de un contenido en carbono nominal del 0,8% a 0,9% de carbono, la resistencia a flexión apenas varía. Se observa que a 4 h de molienda para ambos contenidos en carbono, la resistencia a flexión aumenta (700 MPa), pero no obstante está por debajo de la resistencia alcanzada por el acero con grafito con un contenido nominal del 0,8% de carbono. En cuanto a la deformación (Figura 3.70 (b)), los materiales se deforman en mayor medida cuando mayor es el contenido en carbono, además los aceros con coque experimentan una mayor deformación que el acero con grafito. Este efecto es más acusado para un 0,9% nominal de carbono en el que se alcanzan deformaciones próximas al 2%, ya que los resultados obtenidos para los aceros con coque regular C3.5 y el acero con grafito con un porcentaje nominal del 0,8% son bastante similares y no supera el 1,5% de deformación.

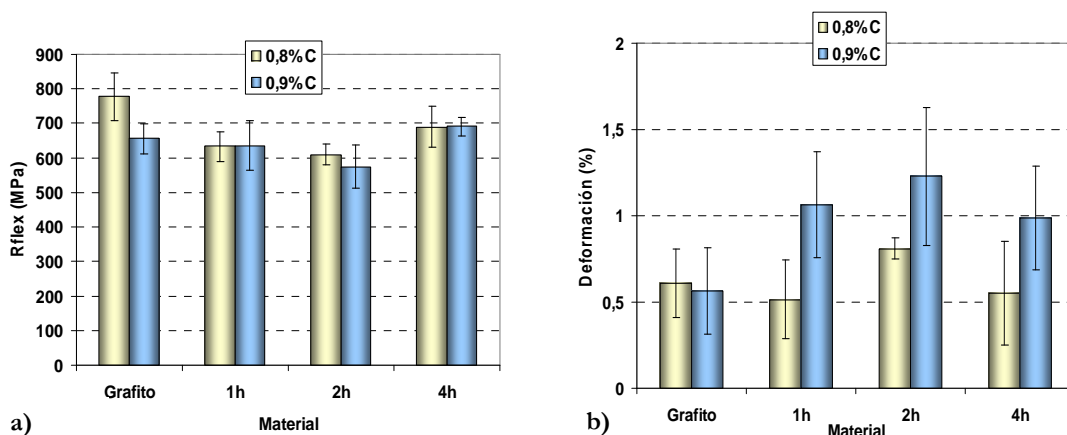


Figura 3.70.- Resistencia a flexión (a) y deformación (b) de los aceros de baja aleación fabricados con un 0,8 y 0,9% de grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

Al medir la dureza (Figura 3.71), lo que se observa en primer lugar es que los valores de dureza son mayores cuanto mayor es el contenido en carbono, y en segundo lugar, para un 0,8% nominal de carbono, la dureza es similar independientemente de cual sea la naturaleza del material utilizado como aporte carbonoso. Para un contenido en carbono nominal del 0,9%, se observa que los valores son ligeramente superiores a los obtenidos para un 0,8% de carbono nominal y los valores son muy similares entre todos los aceros evaluados.

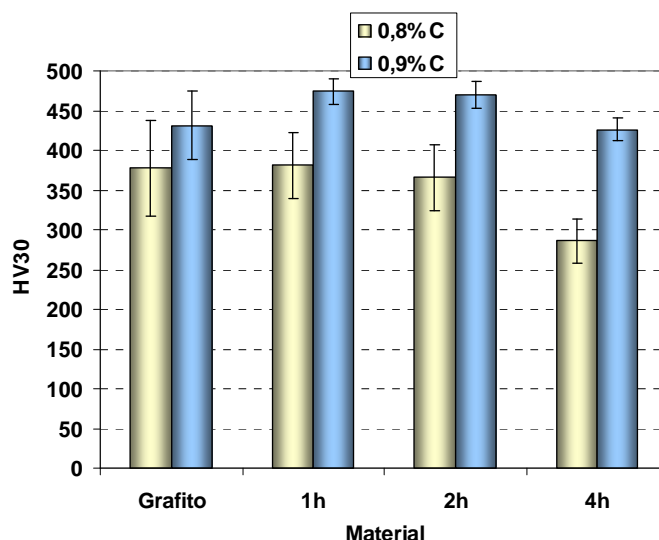


Figura 3.71.- Dureza HV₃₀ de los aceros de baja aleación con un 0,8 y 0,9% fabricados con grafito y coque regular C3.5 molido a 400 rpm y a diferentes tiempos.

h) Fractura

En la Figura 3.72 y Figura 3.73 se muestra la superficie de fractura después de ensayar a flexión tanto los aceros con grafito como con coque regular C3.5 para los dos contenidos nominales en carbono (0,8 y 0,9%). La fractura que se observa mayoritariamente, tanto para los aceros con grafito como con coque regular C3.5 es de tipo frágil. Las fractografías observadas en la Figura 3.72 y Figura 3.73 tanto para el caso de los aceros con grafito como para los coques son siempre frágiles como era de esperar dada la microestructura martensítica.

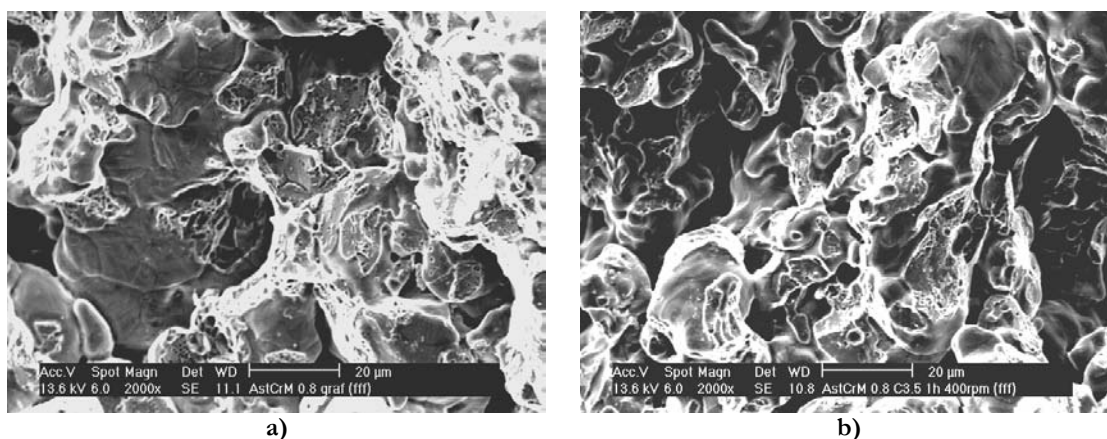


Figura 3.72.- Fractografías de los aceros fabricados con un 0,8% con grafito (a) y con coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante 1 h (b) del ensayo de flexión.

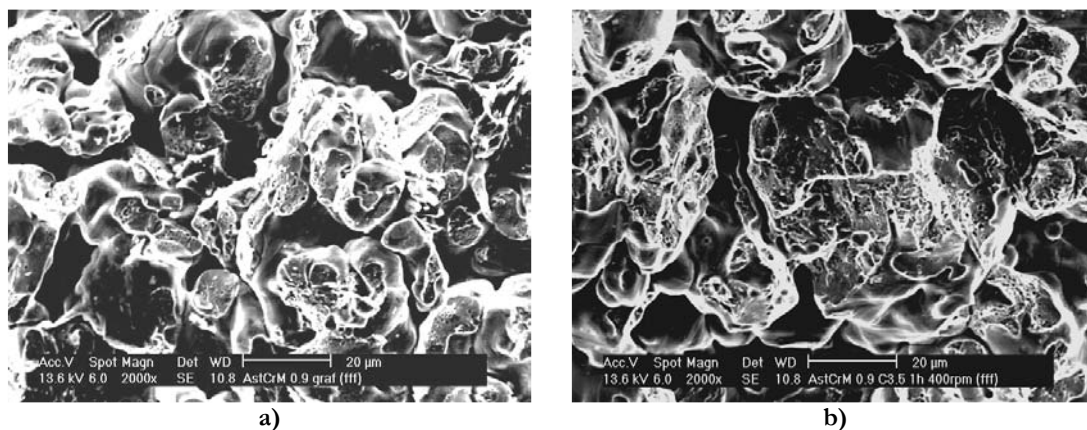


Figura 3.73.- Fractografías de los aceros fabricados con un 0,9% con grafito (a) y con coque regular C3.5 molido a 400 rpm durante 1 h (b) del ensayo de flexión.

i) Análisis estadístico

Se ha realizado el diseño factorial entre los aceros con un contenido nominal en carbono del 0,8% y 0,9% teniendo en cuenta los factores elegidos para este estudio, que han sido el número de horas de molienda y el contenido en carbono nominal añadido (0,8% y 0,9%). En la Figura 3.60 se observa cómo influyen los factores considerado en el diseño factorial sobre cada una de las variables respuesta, como densidad de sinterización, porcentaje de carbono, dureza y resistencia a flexión. Para este caso también se ha realizado un diseño factorial a dos niveles, tipo (3x2). Los factores elegidos son los siguientes:

A: Horas de molienda: 1 y 4 h.

B: Porcentaje de carbono nominal: 0,8 y 0,9%.

AB: Influencia simultánea del porcentaje de carbono y del número de horas de molienda.

AA: Paso intermedio de 2 a 4 h.

La Figura 3.74 muestra la representación gráfica de la influencia conjunta (positiva, color azul; negativa, color naranja) de los factores considerados para el diseño factorial. En el caso de la dureza, el parámetro con mayor influencia es el porcentaje de carbono ya que es el que tiene un mayor valor del efecto estandarizado. Por lo tanto, para el caso del carbono, B (porcentaje de carbono) es lo que más influye en el resultado final como era de esperar. Para el caso de la densidad de sinterización, las horas de molienda (2 a 4 h) es lo que más influye en el resultado final.

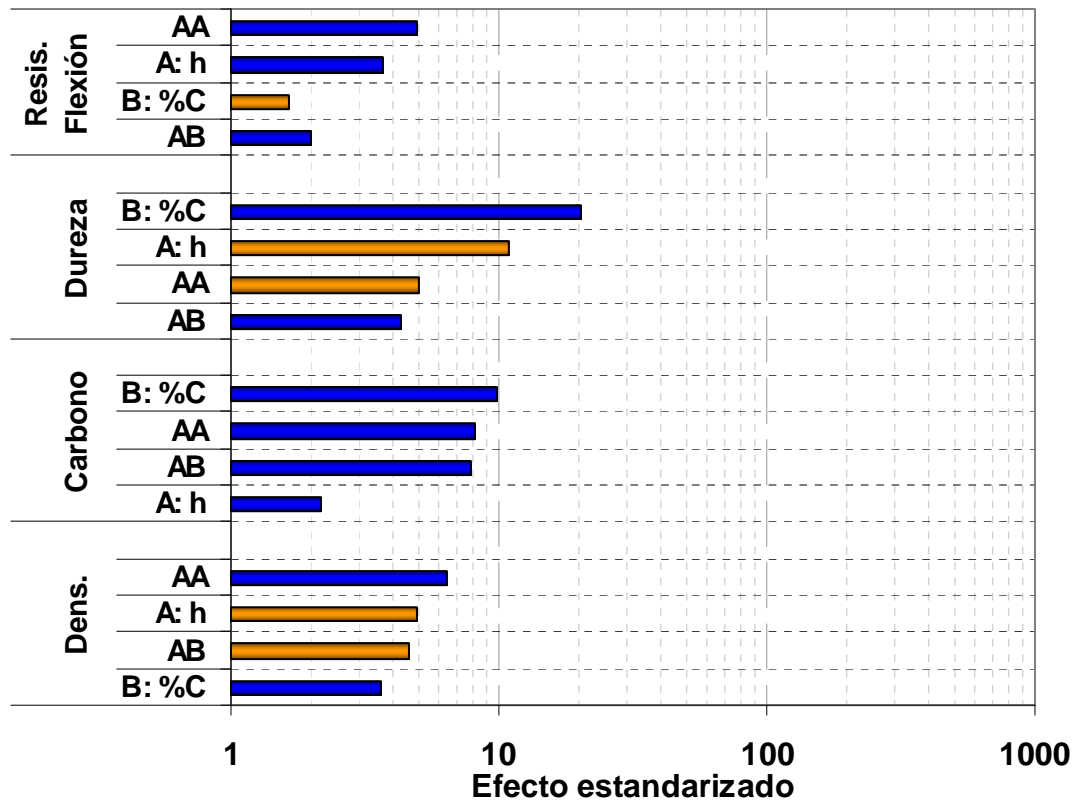


Figura 3.74.- Diagrama de Pareto correspondiente a los factores considerados sobre las diferentes propiedades de los aceros de baja aleación con 0,8% y 0,9% (densidad del sinterizado, contenido en carbono, dureza, resistencia a flexión). Nota: Las barras azules indican la influencia positiva sobre el parámetro y las barras naranjas son indicadores de la influencia negativa sobre el parámetro evaluado).

Por otro lado, en la Figura 3.75 se ha representando gráficamente cada uno de los efectos de los parámetros (factores) tenidos en cuenta (horas de molienda y porcentaje de carbono) sobre las variables respuesta. En la densidad de sinterización (Figura 3.75 (a)) se produce una disminución importante al pasar de 1 a 2 h de molienda. En la Figura 3.75 (b) el contenido más alto de carbono final se consigue a 1 y 4 h de molienda y un aumento de carbono provoca un aumento en el porcentaje final de carbono. En la Figura 3.75 (c) un aumento en las horas de molienda provoca una disminución en la dureza y un aumento en el contenido en carbono hace que dicho parámetro aumente. En los valores de la resistencia a flexión (Figura 3.75 (d)) un aumento en las horas de molienda implica un aumento de dicho parámetro, sin embargo, al aumentar el contenido en carbono la resistencia a flexión comienza a decaer.

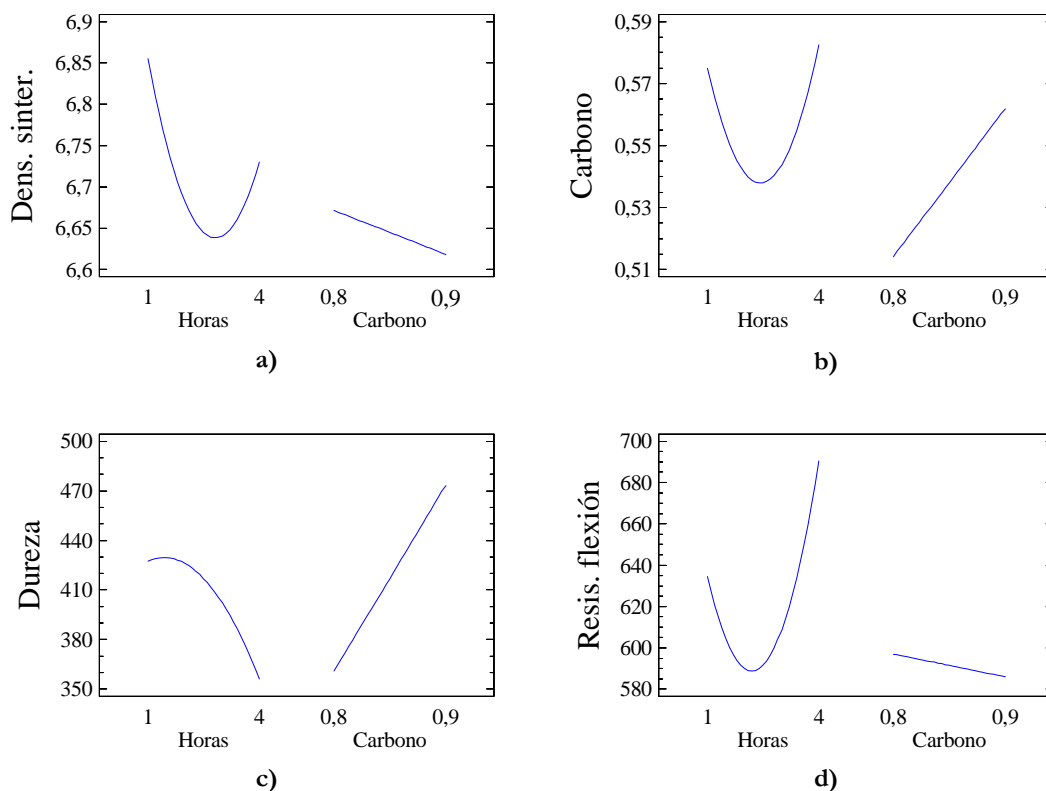


Figura 3.75.- Diagramas de los efectos principales evaluados sobre las propiedades estudiadas: densidad de sinterización (a), contenido en carbono (b), dureza (c) y resistencia a flexión (d).

Para concluir el estudio, en la Tabla III.9 se recogen los valores correspondientes a la Tabla Anova, concretamente el P-valor y R^2 . Para este análisis, solo hay un P-valor que sea inferior a 0,05, lo cual implica que ningún factor influye significativamente sobre el parámetro evaluado en cada caso, salvo la variación del carbono nominal en la dureza.

Tabla III.9.- Tabla Anova para cada uno de las propiedades evaluadas según los efectos estudiados.

		A: coque	B: Carbono	AA	AB
Densidad	P-valor	0,16	0,29	0,12	0,17
	R ²	98,41			
Carbono	P-valor	0,46	0,07	0,09	0,09
	R ²	99,43			
Dureza	P-valor	0,06	0,03	0,15	0,19
	R ²	99,79			
Resistencia a flexión	P-valor	0,23	0,63	0,16	1,00
	R ²	95,87			

3.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.4.1. ACEROS AL CARBONO

El principal aspecto que influye en la compresibilidad de los polvos es la propia naturaleza de los mismos, además del tamaño de partícula (Tabla III.2). Concretamente, para los casos aquí estudiados, la dureza de los polvos es la propiedad que más limita la densidad obtenida en las piezas compactadas en verde de los aceros fabricados con polvo de hierro ASC 100.29.

A priori, se sabe que los coques son unos derivados carbonosos más duros que el grafito, como se ha mostrado en el Capítulo II de esta memoria (Figura 2.33, correspondiente a la dureza de los coques). Esto se refleja durante el proceso de compactación de los aceros al carbono con coque haciendo que la compactación sea más difícil. Por tanto, se obtienen densidades en verde menores para el caso de coques con respecto a los aceros con grafito (Figura 3.3 (a)). De hecho, se observa que la densidad en verde de los aceros con grafito aumenta ligeramente con el porcentaje en carbono y para el caso del empleo de coques, la densidad en verde disminuye prácticamente en todos los casos, ya que la cantidad de fase dura aumenta. Los coques empleados tienen durezas similares (Figura 2.33 y Figura 2.34), no obteniéndose resultados de densidad en verde de los aceros acordes con la dureza de los coques molidos.

Sin embargo, al tratarse los coques de petróleo y de productos menos densos que el grafito (Figura 2.32 (a)) y considerando la misma cantidad de carbono inicial (en peso añadido), 0,4 ó 0,8%, el volumen que ocupan es mayor. Por ello, al calcular la densidad en verde relativa (Figura 3.3 (b)), los valores resultantes para los aceros con coque aumentan, es decir, el porcentaje de huecos en el compacto en verde es muy similar al que se obtiene para el caso del grafito.

En cuanto a la densidad de los sinterizados, todos los materiales densifican bien, como era de esperar. Además alcanzan valores similares y con pequeñas variaciones entre ellos (Figura 3.4). Las barras de error se solapan (se han observado errores inferiores al 1%), por lo que, desde el punto de vista estadístico, los resultados que se han obtenido serían iguales. El parámetro de densificación (Figura 3.4 (b)) es superior en los aceros con coque como aporte carbonoso ya que parten de una densidad en verde menor (Figura 3.3 (a)) para alcanzar finalmente densidades similares. Es decir, las pérdidas de volátiles manifestadas en el contenido en H, O y N que tenían inicialmente (Figura 2.38), en un principio, no han dejado

huecos grandes, ya que se han eliminado en las primeras etapas de la sinterización a bajas temperaturas (aunque posiblemente superiores a la de eliminación del lubricante) aprovechando la porosidad abierta existente en estos estados de la sinterización. En el caso de que hubiera coque libre, la densidad sería menor y no se vería manifestada en la densidad global del sinterizado. Todos los aceros cuyo contenido en carbono es del 0,4% obtienen mejores resultados de la densidad de sinterización que para el contenido del 0,8%, como era de esperar⁸⁰.

Esta densificación se traduce en una contracción durante la sinterización, como se aprecia en la variación dimensional desde las piezas en verde (Figura 3.5 (a)), característica de estos aceros⁸⁰. Además, las contracciones son menores al aumentar el porcentaje de carbono⁸⁰, excepto para 1 h. Los aceros fabricados con polvo de coque, que presentaban mayores parámetros de densificación (Figura 3.4 (b)), también muestran las mayores contracciones, posiblemente debido a la eliminación de volátiles durante la sinterización. Los valores de la variación dimensional desde la matriz (Figura 3.5 (b)) son positivas (hinchamientos). Esto es indicativo de una fuerte recuperación elástica durante la eyección de los compactos de la matriz.

Los valores obtenidos de la densidad de sinterizado se ven reflejados en los niveles de porosidad interna evaluados una vez sinterizado el material. Todo ello indica que la sinterabilidad de los materiales con coque es buena, y que independientemente del tiempo de molienda, los coques no afectan negativamente a esta propiedad. Existe una total coincidencia entre los valores de densidad (Figura 3.4) y de porosidad (Figura 3.9). Además, las micrografías correspondientes a la porosidad (Figura 3.7 y Figura 3.8) son homogéneas en todos los materiales, mostrando un tamaño de poro pequeño y similares distribuciones de tamaño de partícula.

Los porcentajes de carbono residual son iguales entre el grafito y el coque (Figura 3.6). Se han obtenido aceros cuyo contenido final en carbono es del 0,28% para un contenido nominal de 0,4% de carbono, y un 0,56% para aceros cuyo contenido nominal ha sido 0,8%. Así, a pesar de que el contenido en carbono de los coques molidos no es del 100%, mientras que en el grafito sí, y la presencia de volátiles en los coques, esto no se ve reflejado en el porcentaje residual de los aceros. Esto puede estar relacionado con la buena sinterabilidad del polvo de hierro ASC100.29 y el buen control de la atmósfera de sinterización en el horno industrial.

Además, en las microestructuras (Figura 3.11 y Figura 3.12) se observa que los coques han difundido bien, ya que no se aprecian en ningún caso zonas de segregación de este material carbonoso. También, cabe destacar que las microestructuras finales son muy homogéneas con predominio de ferrita y de perlita. Como era de esperar, los aceros con un 0,4% de carbono, tienen una mayor cantidad de ferrita, y para el caso de un 0,8% de carbono, predomina la perlita. Las microestructuras que aparecen son compatibles con los contenidos finales de carbono de los aceros, un 0,28% y un 0,56% (Figura 3.6). Por último, existe un fenómeno que cabe destacar y es que no se aprecian diferencias desde el punto de vista microestructural si se comparan dos micrografías, una correspondiente a un acero con grafito (Figura 3.10), y otra correspondiente a cualquier acero con coque (Figura 3.11 y Figura 3.12). Esto resalta el buen comportamiento del coque durante la sinterización.

Como se ha visto hasta el momento, los aceros del mismo porcentaje de carbono presentan propiedades similares tales como la densidad, porcentaje de carbono y microestructuras parecidas. Por tanto, es de esperar que las propiedades mecánicas sean también del mismo orden.

Esto se aprecia claramente en la resistencia a tracción (Figura 3.13 (a)), donde los materiales de igual porcentaje en carbono dan valores similares, del orden de 250-260 MPa para los aceros de 0,4% de carbono nominal, y de 320-330 MPa para los de un 0,8% de carbono nominal. El aumento se debe obviamente al aumento de la cantidad de perlita al pasar de un porcentaje de carbono a otro (Figura 3.10, Figura 3.11 y Figura 3.12). Esto mismo se puede extraer de los datos de dureza (Figura 3.14) y microdureza (Figura 3.15 (a)). En el caso del alargamiento (Figura 3.13 (b)), la variabilidad es ligeramente mayor. Como es de esperar, en este caso, el aumento de perlita implica una caída de alargamiento (ductilidad). La variabilidad se puede deber a la presencia de algún defecto (poro) de mayor tamaño, que en el caso de los aceros sinterizados es un factor de gran importancia.

Como se ve en la Figura 3.15 (b), los materiales tienen una alta plasticidad. En todos los casos, el cociente trabajo elástico/trabajo total es menor del 10%. El aumento de trabajo elástico al aumentar el porcentaje de carbono no es más que la respuesta global a la reducción de trabajo plástico que tiene lugar al aumentar la cantidad de perlita, que, indirectamente, se traduce en un aumento relativo del trabajo elástico.

El buen proceso de sinterización que ha tenido lugar se refleja en la fractura analizada. Para ambos contenidos de carbono (Figura 3.16 y Figura 3.17) se aprecia que los cuellos están bien formados entre las partículas, indicativos de una correcta sinterización. Esto ha provocado un aumento en el número de contactos entre partículas y su extensión. Estos cuellos de unión son las zonas más débiles y determinan cómo se transmite la carga y el mecanismo de fallo. Se aprecia, como es obvio, una mayor ductilidad en el acero con un contenido nominal en carbono del 0,4%, como se ve por la cantidad de hoyuelos (Figura 3.16, Figura 3.18 (b)), mientras que es algo menor en el caso de un 0,8% de carbono. La ductilidad, en este caso, va ligada a la ferrita, mientras que la rotura de la perlita es más frágil (Figura 3.17, Figura 3.18 (a)).

Dado que los resultados analizados no permiten discernir con claridad la influencia del tiempo de molienda del coque en las propiedades de los aceros al carbono sinterizados, se ha realizado un diseño factorial sobre una propiedad física (densidad de sinterización), una química (porcentaje de carbono) y tres mecánicas (microdureza, resistencia a tracción y alargamiento). Los ajustes realizados han sido excelentes (Tabla III.5): cuatro de ellos han conseguido valores de R^2 superiores al 99,9%. Solo el alargamiento ha dado un valor inferior (94,8%), aunque suficientemente adecuado. Esta es la única propiedad en la que ninguno de los factores considerados (% de carbono y tiempo de molienda) parecen influir en la propiedad con un 95% de confianza, como muestran los P-valores (Tabla III.5), siempre mayores que 0,05, aunque hay una cierta influencia del porcentaje de carbono (a más perlita, menor ductilidad) y menor en cuanto al tiempo de molienda, pareciendo más interesante el menor tiempo de molienda (Figura 3.20 (e)). El porcentaje de carbono, como es obvio, influye en las otras cuatro propiedades con el 95% de confianza (Figura 3.19, Figura 3.20). Un aumento de carbono implica altos contenidos de carbono en el acero, que se traduce en más perlita, más dura y resistente. Solo tiene un efecto negativo sobre la densidad, aspecto bien conocido en este tipo de aceros. Por otro lado, el tiempo de molienda no tiene influencia en el carbono residual del acero (Figura 3.19, Figura 3.20 (b)), a pesar de que existen ligeras diferencias en el porcentaje de carbono del coque de partida posiblemente debido a las bajas cantidades de carbono añadidas (0,4 y 0,8%).

El factor AB (efecto simultáneo de variar el porcentaje de carbono y de pasar de 1 a 4 h de molienda) influye en las otras tres propiedades (densidad de sinterización, resistencia a tracción, microdureza, Tabla III.5). En el caso de la dureza, el efecto es negativo (Figura

3.19). Es decir, si se aumenta el porcentaje de carbono y se disminuye el tiempo de molienda, aumentaría la microdureza. Sin embargo, parece que este efecto está bastante influido por el efecto del carbono.

El aumento del tiempo de molienda de 1 a 4 h afecta negativamente a la resistencia a tracción (Figura 3.19, Figura 3.20 (d)), siendo ésta la única propiedad sobre la que parece influir (Tabla III.5), al tener un P-valor de 0,02. Tiempos intermedios influyen sobre la densidad y la microdureza, siempre de forma positiva (Figura 3.19). Como se refleja claramente en los diagramas de los efectos principales (Figura 3.20), todo esto se puede resumir en que el tiempo de 1 h de molienda proporciona las mejores propiedades.

En la comparación estadística entre los aceros fabricados con grafito y con coque regular C3.5 molido 1 y 4 h, se ha observado en el P-valor (Tabla III.6) que únicamente el factor porcentaje de carbono nominal tiene influencia en algunas propiedades, en concreto, sobre el porcentaje de carbono residual, resistencia a tracción y microdureza, como era de esperar dado los cambios microestructurales. Los P-valores (Tabla III.6) demuestran que no existen diferencias cuando se emplea grafito o coque regular C3.5 molido en la fabricación de los aceros. Esto mismo se observa en los diagramas de Pareto (Figura 3.21) y los diagramas de efectos principales (Figura 3.22). En dichos diagramas se puede apreciar, además una ligera influencia positiva del empleo del coque regular C3.5 molido 1 h respecto al grafito, aunque desde el punto de vista estadístico no es reseñable como han mostrado los P-valores.

Los aceros con los que se ha trabajado han partido de un contenido en carbono del 0,4%, y después de la sinterización y asumiendo las pérdidas, se ha llegado a un porcentaje real de un 0,28%, y se han alcanzado valores de densidad entre 7,1 y 7,2 g/cm³. Este acero es un tipo F-0000 según la norma ASTM B783³⁸ que marca un contenido en carbono de 0-0,3%. Esta norma recoge tres definiciones de acero, en función de la densidad del material sinterizado, mostrando unos valores típicos de resistencia a tracción. Así, para una densidad de sinterización 7,3 g/cm³, especifica una resistencia de 262 MPa. En los aceros al carbono objeto de esta Tesis, se han alcanzado valores de resistencia a tracción entre 260-280 MPa, sin alcanzar valores de densidad de 7,3 g/cm³ y sin ningún tratamiento de calibrado o reprensado, por lo que, según la ASTM B783, los aceros que se han fabricado serían del tipo F-0000-20, que serían los mejores aceros que marca la norma. La norma UNE 96001³⁹ indica los mismos valores informativos de resistencia a tracción para densidades de sinterización de 7,3 g/cm³, valores que proporcionan los aceros fabricados en esta Tesis, que serían del tipo F-00-140.

Para el caso de los aceros con un porcentaje de carbono del 0,8% y tras la sinterización se ha alcanzado un porcentaje real del 0,56% y unos valores de densidad comprendidos entre 7 y 7,1 g/cm³. Según la nomenclatura de la norma ASTM B783-93 este acero se corresponde con el tipo F-0005 (cuyo porcentaje de carbono está entre 0,3 y 0,6%). La norma define tres tipos, siendo el de mayor densidad 6,9 g/cm³ que debe proporcionar un valor de resistencia a tracción de 262 MPa. Si ahora se compara este valor con el que se ha obtenido en este trabajo que está comprendido entre 290 y 325 MPa se llega a la conclusión de que es un acero tipo F-0005-25. La norma UNE 96001 indica como valor informativo de resistencia a tracción 275 MPa para densidades de sinterización de 7,0 g/cm³, valores que superan los aceros fabricados en esta Tesis, que serían del tipo F-05-170.

Empresas dedicadas al sector pulvimetalúrgico (por ejemplo, AMES⁹⁶) proporcionan datos referentes a la densidad y resistencia a tracción. Para el caso de un acero con un porcentaje en carbono del 0,4% (acero tipo SF02-70, según referencia AMES) proporciona resistencia a tracción de 210 MPa para una densidad de sinterización comprendida entre 6,8 y 7,2 g/cm³. Para un porcentaje del 0,8 de carbono (acero tipo SF05-70, referencia de AMES) se obtiene una resistencia a tracción de 270 MPa. Los aceros fabricados en esta Tesis cumplen las especificaciones requeridas por los fabricantes de componentes sinterizados.

3.4.2. ACEROS DE BAJA ALEACIÓN

Los aceros de baja aleación al cromo presentan una compresibilidad inferior a la que experimentan los aceros al carbono. Este hecho se puede comprobar tanto para el grafito como para el coque regular C3.5 molido durante 1 h, para un contenido en carbono del 0,4% (Figura 3.3 y Figura 3.32) y para un 0,8% (Figura 3.3 y Figura 3.62). Este resultado era de esperar, ya que cuanto mayor sea el contenido del aleante, mayor dureza tiene el polvo y por lo tanto el prensado del material empeora.

Para un contenido menor del carbono (0,2%) se puede decir que la compresibilidad de todos los aceros es muy similar (Figura 3.23). Por otro lado, cabe decir que no se ven los efectos del empleo del polvo de coque, más duro y menos denso que el grafito, posiblemente por el bajo porcentaje de carbono (0,2%) que se está empleando. Analizando las densidades relativas (Figura 3.23 (b)), parece que el coque combustible C4.9 es el que menos dificulta el prensado. De hecho, al aumentar el porcentaje de carbono hasta un 0,5% (Figura 3.32 y Figura 3.33), la densidad en verde de este acero prensado se sigue manteniendo en los mismos niveles

(valores próximos a $6,8 \text{ g/cm}^3$) sin que parezca afectar su presencia a la compresibilidad. La razón para este comportamiento puede estar en la ausencia de aglomerados y distribuciones de partículas bimodales. El coque de recarburación C1.5 sí que disminuye la compresibilidad del acero fabricado cuando se aumenta el contenido en carbono (Figura 3.32 y Figura 3.33) aunque de manera muy suave y en menor medida que el grafito, probablemente debido a la presencia de aglomerados en el coque molido. Sin embargo, el coque regular C3.5 tiene el mismo comportamiento que el grafito; la compresibilidad disminuye al aumentar el contenido en carbono, incluso cuando los contenidos de carbono son superiores, 0,8 y 0,9% (Figura 3.62), aunque los valores correspondientes a las densidades relativas se mantienen alrededor del 88%. En general, aun siendo más duros los coques que el grafito, las densidades relativas de los aceros fabricados con coques son iguales o superiores a la del acero con grafito.

El proceso de sinterización es muy complejo. Como ya se ha indicado anteriormente, el polvo de acero Astaloy CrM tiene una capa de óxido superficial que dificulta la sinterización^{46,47}. Además, se han elegido condiciones industriales de sinterización, con lo que la temperatura alcanzada ($1120 \text{ }^\circ\text{C}$) puede que no sea suficiente para reducir de forma efectiva los óxidos^{50,52,53}. A todo ello hay que unir el hecho de la presencia de volátiles en los coques, que si bien pueden reducir los óxidos, también dejan huecos tras de sí. Y finalmente, reseñar la importancia de la variabilidad de los materiales molidos. Todo ello se refleja en los datos de las densidades de sinterización obtenidas (Figura 3.24, Figura 3.34 y Figura 3.63 (a)), que no siempre reflejan una tendencia clara. Así, para un 0,2% de carbono, se puede decir que todos los materiales contraen (Figura 3.25), y en el caso de los coques, los aceros que más contraen son los que presentan mayores densidades de sinterización (Figura 3.24). El coque regular C3.5 provoca una menor contracción y no densifica. Las densificaciones son pequeñas, dado que el Astaloy CrM densifica peor por la presencia de óxidos, pero parece que los carbonos (tanto grafito como coques) son buenos. Hay que recordar que el proceso de sinterización ha tenido lugar a $1120 \text{ }^\circ\text{C}$ y muchas veces se indica una temperatura de sinterización de $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ como la necesaria para estos materiales. Los aceros de baja aleación con un 0,2% de carbono fabricados con coque contraen más que el acero con grafito (Figura 3.25). Esto puede ser debido a la pérdida de material volátil. No obstante las contracciones producidas son pequeñas, lo cual es un efecto beneficioso para el control dimensional durante la sinterización.

La adición de cantidades mayores de coque regular C3.5 (hasta un 0,9% de carbono) da resultados contradictorios en la densidad de sinterización (Figura 3.34 y Figura 3.63 (a)) y de parámetro de densificación (Figura 3.35 y Figura 3.63 (b)). Así, se obtienen resultados similares al acero con grafito para un 0,4%, 0,8% y 0,9% de carbono. Esto parece estar relacionado con una fuerte recuperación elástica durante el proceso de compactación, como se puede apreciar por las importantes variaciones dimensionales respecto a la matriz (Figura 3.36 (b), Figura 3.37 (b) y Figura 3.64 (b)) debido a las características propias del polvo de coque regular C3.5, que también dificulta el proceso de sinterización (como ya se ha visto en el 0,2% de carbono, Figura 3.24 (b)).

Para los otros dos aceros con coque (de recarburación C1.5 y combustible C4.9), la variación dimensional (Figura 3.25, Figura 3.36 y Figura 3.64) es compatible con la densificación. Todos los materiales contraen, por lo que la densidad aumenta en el material.

Los valores de porosidad de todos los aceros (Figura 3.28, Figura 3.44 y Figura 3.67) son compatibles con los valores de densidad de sinterización de los aceros. Los valores de porosidad medida por análisis de imagen, varían entre el 10 y el 15%. Además, hay muy poca diferencia en la distribución de poros entre los diferentes materiales que tienen micrografías parecidas (Figura 3.27, Figura 3.40 a Figura 3.43 y Figura 3.66). Esta porosidad, desde punto de vista práctico puede cerrarse recurriendo a un proceso de calibrado o reprensado.

Para el contenido de carbono del 0,2%, la Figura 3.26 revela que la pérdida de carbono está relacionada con el porcentaje de carbono inicial de cada uno de los derivados carbonosos. Las pérdidas de carbono entre los coques aumentan con el contenido en volátiles en los mismos. Los materiales finales tienen contenidos en carbono que varían entre 0,14 y 0,18%. El coque de recarburación C1.5 tiene un nivel de carbono igual al grafito, y de hecho, ambos aceros se han recarburado ligeramente durante la sinterización. Los aceros fabricados con coque de regular C3.5 y coque combustible C4.9 tienen menores contenidos finales en carbono. Esto se debe a una mayor cantidad de volátiles (Tabla II.2), que se pierden durante la sinterización.

Este patrón se mantiene a niveles medios de carbono (0,4 y 0,5%) donde el coque de recarburación C1.5 manifiesta los mayores niveles residuales de carbono (Figura 3.38), incluso mayores que los del grafito. Esto puede ser debido a la presencia de volátiles en el coque, que hayan podido reducir los óxidos presentes antes de consumir el carbono del coque. En el caso

del 0,4% y 0,5% nominal de carbono, las pérdidas en el coque regular C3.5 y coque combustible C4.9 son mayores, y los niveles finales son inferiores a los del grafito, lo que se mantiene en los niveles altos de carbono (0,8 y 0,9%, Figura 3.65).

Los niveles de oxígeno medidos (Figura 3.26 (b) y Figura 3.39) demuestran el efecto positivo de los coques, concretamente los volátiles presentes en los mismos, ayudando a la sinterización⁵⁰. Los niveles de oxígeno del polvo de acero de partida están próximos a un 0,25% y el empleo de coques como aporte carbonoso, hace que dichos niveles disminuyan, y además similares al acero fabricado con grafito, demostrando así el buen comportamiento de los coques en el proceso de sinterización actuando como agentes reductores⁵⁴, excepto para el acero con coque combustible C4.9 (0,2%) que necesita mayores contenidos en carbono que reduzcan los niveles de oxígeno presentes en el acero.

Las microestructuras obtenidas son las esperables con estos porcentajes de carbono y teniendo en cuenta el enfriamiento moderado que se produce en el horno. Para niveles bajos y medios de carbono, este enfriamiento promueve la precipitación de carburos de cromo, en forma de bainita, a lo largo de toda la estructura ferrítica (Figura 3.29, Figura 3.45, Figura 3.47, Figura 3.49 y Figura 3.51). Sin embargo, cuando el contenido nominal en carbono es del 0,5% y especialmente si se emplea coque de recarburación C1.5 y coque combustible C4.9, comienzan a formarse agujas de martensita (Figura 3.48 y Figura 3.52). Esto puede ser debido a que es una fase que compite con la bainita y posiblemente los contenidos residuales de carbono y la velocidad de enfriamiento en el horno han dado lugar a martensita. De hecho, el coque de recarburación C1.5 es el que mayores valores finales de carbono en los aceros de 0,5% nominal, como se veía en la Figura 3.38 (b) y el porcentaje residual de carbono debe estar en el punto crítico para tener el temple en el acero en las condiciones de enfriamiento del horno. En el caso del coque combustible C4.9, la aparición de martensita ocurre preferentemente en los aceros con mayor porcentaje final de carbono, los procedentes del coque molido 2 h (Figura 3.38 (b)). Para los aceros con coque regular C3.5, de menor contenido final de carbono, la cantidad de martensita es más escasa (Figura 3.50). Además, aparecen zonas aisladas de ferrita en todos los materiales de bajo carbono (Figura 3.29), lo que es de esperar dado que el porcentaje de carbono es inferior al 0,2%.

El aumento del porcentaje de carbono hasta un 0,9% promueve las microestructuras martensíticas, como se puede apreciar en la Figura 3.68 y Figura 3.69, con algo de austenita

retenida. Este hecho era de esperar ya que los aceros al cromo presentan una buena templabilidad, y parece que los altos contenidos en carbono (0,6% real, Figura 3.65) son necesarios para obtener martensita⁴³. En todas las microestructuras de los aceros fabricados con grafito (Figura 3.29, Figura 3.45, Figura 3.46, Figura 3.68 y Figura 3.69) no se ha observado diferencias significativas respecto a la adición de los diferentes coques, salva pequeñas diferencias microestructurales, sobre todo en la distribución cuantitativa de fases, debido a las pequeñas diferencias del carbono residual que existe entre los diferentes aceros.

Además, se puede apreciar que no existen diferencias para un contenido de carbono dado, entre los materiales estudiados en cada caso. En ninguna microestructura se ha apreciado restos de coque, ni se ha encontrado ninguna inclusión debido al oxígeno o al azufre de los polvos de coque.

Las diferencias observadas en los porcentajes de carbono explican las diferencias en la resistencia a flexión, siendo los aceros con bajo porcentaje de carbono los menos resistentes (Figura 3.30), al tener mayores áreas de ferrita. En estos aceros existe un total paralelismo entre el carbono final del acero (Figura 3.26 (a)) y su resistencia a flexión (Figura 3.30 (a)). De igual manera, las bajas resistencias mecánicas conducen a grandes deformaciones (Figura 3.30 (b)). Al aumentar el porcentaje de carbono hasta el 0,4%, la resistencia a flexión aumenta (Figura 3.53), ya que los aceros presentan una microestructura completamente bainítica (Figura 3.47 a Figura 3.52), aunque el aumento de resistencia no es el esperado debido a que la densidad (Figura 3.34) no aumenta de forma importante. Al pasar al 0,5% nominal de carbono en los aceros fabricados con coque de recarburación C1.5 y coque combustible C4.9, los valores de resistencia a flexión (Figura 3.53 (b)) son inferiores a los obtenidos para un 0,4% nominal de carbono (Figura 3.53 (a)) debido a la formación de martensita frágil. Su presencia condiciona el ensayo y dado que no ha sufrido procesos de o alivio de tensiones, su fragilidad provoca el rápido crecimiento de grietas, y cualquier defecto (poro) implica su rápida rotura.

Los resultados correspondientes a los aceros con un contenido en carbono nominal del 0,8% y 0,9% muestran una disminución de la resistencia a flexión (Figura 3.70). Esto es debido a que la microestructura que presentan dichos aceros es martensita, que se caracteriza por su fragilidad. Las micrografías de las superficies de fractura son compatibles con todos estos resultados. Los aceros de baja aleación con 0,4% y 0,5% (Figura 3.56 y Figura 3.57) de

carbono muestran una cierta ductilidad en la superficie de fractura como se puede ver por la presencia de hoyuelos, esto se debe a la ferrita presente, que es dúctil, y los precipitados de carburos de cromo que aparecen no son suficientes para eliminar esta ductilidad. Sin embargo, los aceros con un 0,8% y 0,9% de carbono nominal al ser martensíticos son totalmente frágiles, como muestra su fractura (Figura 3.72 y Figura 3.73). Además, otro factor a tener en cuenta es la porosidad de los aceros. Esta porosidad (mayor número de huecos), es indicativo de una fractura frágil, la cual implica un mayor consumo energético y una mayor transmisión de la carga antes de romper⁹⁷. Además de tener en cuenta las áreas de ferrita, hay que observar su distribución. Este hecho puede justificar que el coque combustible C4.9 tenga menor deformación que el coque regular C3.5, por ejemplo.

Los valores de dureza muestran claramente un aumento con el contenido de carbono, desde el 0,2% (Figura 3.31), pasando por el 0,4% y 0,5% (Figura 3.55), hasta el 0,8% y 0,9% (Figura 3.71). La razón es completamente microestructural, al pasar de una microestructura bainítica a una martensítica.

El análisis estadístico realizado sobre los aceros de baja aleación de 0,2% y 0,4% de carbono muestra una escasa influencia de los efectos evaluados sobre las propiedades (Figura 3.58, Tabla III.7). Solo existe un P-valor inferior a 0,05 que corresponde a la influencia del aumento de carbono sobre el porcentaje de carbono del acero, o lo que es lo mismo, desde el punto de vista estadístico, este factor es el único que tiene influencia sobre las propiedades evaluadas. Además, los R^2 son muy bajos en la densidad de sinterización y la resistencia a flexión (Tabla III.7). Así el ajuste solo explica el 12,51% de la variabilidad de los resultados obtenidos para la densidad de sinterización. Tal y como ya se ha indicado anteriormente, los datos experimentales obtenidos son muy dispersos. A pesar de que los P-valores son altos, la representación gráfica de los efectos sobre las variables respuesta (Figura 3.59) muestra que, en general, un aumento de carbono hace que variables respuesta mejoren y que el empleo de coque de recarburación C1.5 proporciona los mejores resultados en cuanto al carbono final del acero, dureza y resistencia a flexión, con respecto al empleo de los otros dos coques en la fabricación de los aceros sinterizados de baja aleación.

En el caso del análisis estadístico realizado sobre los aceros de baja aleación de 0,4% y 0,5% nominal de carbono, se aprecia que los factores solo tienen influencia sobre la dureza y el porcentaje de carbono final (Figura 3.60, Tabla III.8), que es donde aparecen P-valores

inferiores a 0,05. Como sucede al pasar de 0,2% a 0,4% de carbono, los R^2 son muy bajos en la densidad de sinterización y la resistencia a flexión (Tabla III.8). En estas propiedades los datos experimentales son muy dispersos y no se puede obtener ninguna influencia estadística de los parámetros considerados. Los factores que influyen sobre el porcentaje de carbono final y la dureza son aquellos cuyo P-valor es inferior a 0,05 (Tabla III.8), es decir el tipo de coque y el porcentaje de carbono añadido. Un aumento del carbono añadido implica un aumento del carbono final en el acero sinterizado y de su dureza (Figura 3.60), como ya se ha visto en los datos numéricos (Figura 3.38 y Figura 3.55). En lo referente al tipo de coque empleado en la fabricación de los aceros sinterizados de baja aleación, el coque de recarburación C1.5 hace que los resultados correspondientes al carbono final del acero y de la dureza sean mayores respecto a los otros aceros fabricados con los dos tipos de coque restantes debido a que es el coque con un mayor porcentaje de carbono inicial de partida (Tabla II.2).

Finalmente, el análisis estadístico realizado sobre los aceros de baja aleación con alto porcentaje en carbono, 0,8% y 0,9%, muestra que ningún factor tiene influencia sobre los parámetros estudiados debido a que los P-valores son todos mayores que 0,05 (Tabla III.9). A pesar de ello, observando el diagrama de Pareto (Figura 3.74) y el diagrama de efectos principales (Figura 3.75), y aunque no existe una influencia estadística, el aumento del carbono añadido implica un aumento del carbono final en el acero que es además más duro y un poco menos resistente debido a la mayor cantidad de martensita presente, más dura. Finalmente, reseñar que el aumento de las horas de molienda no tiene una influencia estadística sobre las propiedades evaluadas.

3.5. CONCLUSIONES PARCIALES

Veamos considerados los resultados correspondientes al proceso experimental, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

➤ *Aceros al carbono*

- Los coques difunden perfectamente en la matriz del hierro, obteniéndose microestructuras muy similares tanto para el grafito como para el coque regular C3.5 molido.
- El coque regular C3.5 molido permite que se alcancen valores de densidad de sinterización similares a las obtenidas en los aceros fabricados con grafito.
- En todos los aceros estudiados, el porcentaje de carbono final de los materiales es similar (0,28% y 0,56%) para los contenidos iniciales de carbono añadidos de 0,4% y 0,8%, respectivamente.
- Las propiedades mecánicas alcanzadas son excelentes en todos los aceros al carbono, tanto con grafito como con coque regular C3.5 molido.
- Desde el punto de vista estadístico, el número de horas más adecuado para obtener los mejores resultados es el de 1 h.
- Además, estadísticamente no existen diferencias si se emplea grafito o coque regular C3.5 molido en la fabricación de los aceros al carbono.

➤ *Aceros de baja aleación*

- El empleo de coques en la fabricación de aceros de baja aleación hace que la compresibilidad de los mismos sea buena.
- La mayor densificación de los aceros ocurre cuando se emplea coque de recarburación C1.5 y no mejora la densificación si se emplea coque regular C3.5.

- El empleo de coque de recarburación C1.5 implica que las pérdidas de carbono que tienen lugar en el proceso de sinterización sean menores.
- Desde el punto de vista microestructural, las diferencias entre los aceros con grafito y con los tres tipos de coque son escasas. La microestructura es función de la cantidad de carbono presente en el acero, obteniéndose bainitas o martensitas dadas las velocidades de enfriamiento del horno.
- El acero fabricado con coque de recarburación C1.5 presenta el mejor comportamiento mecánico.
- Desde el punto de vista estadístico, para los aceros de 0,2% y 0,4% solo influye el porcentaje de carbono. Para los aceros con un porcentaje entre 0,4% y 0,5%, sobre el carbono final influye el tipo de coque seleccionado y por último, cuando se trata de un 0,8% y 0,9% la molienda no tiene influencia sobre las propiedades.

3.6. REFERENCIAS

- ¹ Metals Handbook; American Society for Metals, 9ª edición. **7**, Powder Metallurgy. Terms and definitions. 1-13 (1988).
- ² J.M. Capus. "Metal Powder: A Global Survey of Production, Applications and Markets": Elsevier Science & Technology **7-21**, 40-41 (1993).
- ³ P.K. Johnson. "Pulvimetallurgy on the rebound". International Journal of Powder Metallurgy, **29** [2] 171-175 (1999).
- ⁴ "Powder Metallurgy. Materials, Processes and Applications". CD product of the European Commission's Leonardo Da Vinci Programme. EPMA 2000.
- ⁵ "Gentle breeze powders PM post Vienna". Metal Powder Report, **58** [10] 9-10 (2004).
- ⁶ E. Daver, J. Trombino. "Flat world holds opportunities for enterprising". Metal Powder Report, **61** [7] 8-13 (2007).
- ⁷ "Global Federation mooted to grow PM business". Metal Powder Report, **62** [6] 10-11 (2007).
- ⁸ R.Z. Vlasyuk, I.D. Radomysel'skii. "Microstructure formation in P/M carbon steels being synthesized from a mixture of iron powder and white cast iron". Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, **19** [4] 234-236 (1980).
- ⁹ F. Velasco, J.M. Torralba, L.E. García-Cambronero, J.M. Ruiz-Prieto. "Las virtudes de fundición: problemática y utilización pulvimetalúrgica". Revista de Metalurgia, **29** [2] 69-132 (1993).
- ¹⁰ G.T. Brown. "The powder forging of low cost materials". Progress in Powder Metallurgy, **28** 243-258 (1972).
- ¹¹ J.K. Beddow. "On the use of grey cast iron powder for making low cost powder metallurgy forgings". Progress in Powder Metallurgy, **28** 259-260 (1972).
- ¹² T. Nakagawa, C.S. Sharma. "P/M forging and sintering for recycling of machining swarf". Modern Developments in Powder Metallurgy, **9** 347-388 (1977).
- ¹³ A. Shanker, D. Nath. "Energy demand for compacting cast iron powder prepared from machining swarf". Powder Metallurgy International, **21** [6] 16-17 (1989).
- ¹⁴ T. Nakagawa, F.S. Dai, H.Y. Ra. "Sintering and forging of decarbonized cast iron powder". Modern Developments in Powder Metallurgy, **12** 723-743 (1981).
- ¹⁵ T. Nakagawa, F.S. Dai, K. Hanawa. "Powder forgings from cast iron cylinder block machining swarf". Metal Powder Report, **40** [2] 79-83 (1985).

- ¹⁶ E. Takeuchi, M. Matsunaga, T. Nakagawa, D. Feng-Shuh, R. Hyong-Yong. "Friction and wear of sintered cast iron products". *Wear*, **75** [2] 303 (1982).
- ¹⁷ A. Bose, P.G. Mukunda. "Bearings from machined cast iron swarf powder". *Powder Metallurgy International*, **18** [5] 333-337 (1986).
- ¹⁸ F. Velasco, J.M. Ruiz-Román, L.E.G. Cambroner, J.M. Torralba, J.M. Ruiz-Prieto. "P/M steels manufactured from cast iron swarf powder". *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **41** 1282-1287 (1994).
- ¹⁹ M.L. Parucker, C.E. da Costa. "Study of the recycling grey cast iron swarf by powder metallurgy: an alternative for development of new materials". *Materials Science Forum*, **530-531** 3-9 (2006).
- ²⁰ C.E. da Costa, W. Contreras, M. Parucker. "Characterization of casting iron powder from recycled swarf". *Journal of Materials Processing Technology*, **143-144** 138-143 (2003).
- ²¹ M. Carrasco. "Utilización de derivados carbonosos de origen petroquímico en aceros al carbono pulvimetalúrgicos". Universidad Carlos III de Madrid. Proyecto Fin de Carrera (2003).
- ²² L. del Rey. "Derivados carbonosos aplicados a la fabricación de aceros pulvimetalúrgicos". Universidad Carlos III de Madrid. Proyecto Fin de Carrera (2003).
- ²³ A. Rodríguez. "Utilización de derivados carbonosos de origen petroquímico en sustitución de grafito en aceros aleados". Universidad Carlos III de Madrid. Proyecto Fin de Carrera (2002).
- ²⁴ A.G. Álvarez, M. Martínez-Escandell, M. Molina-Sabio, F. Reinoso. "Pyrolysis of petroleum residues: analysis of semicokes by X-ray diffraction". *Carbon*, **37** [10] 1627-1632 (1999).
- ²⁵ R. Santamaría-Ramírez, C. Romero-Palazón, C. Gómez-de-Salazar, F. Rodríguez-Reinoso, S. Martínez-Sáez, M. Martínez-Escandell, H. Marsh. "Influence of pressure variations on the formation and development of mesophase in a petroleum residue". *Carbon*, **37** [3] 445-455 (1999).
- ²⁶ W.R. Hoffmann, K.J. Huttinger. "Demonstration of spontaneous liquid-phase sintering of mesophase powders". *Carbon*, **31** [2] 259-262 (1993).
- ²⁷ W.R. Hoffmann, K.J. Huttinger. "Sintering of polyaromatic mesophase to high strength isotropic carbons. I. Influences of the raw material and sintering conditions on the properties of the carbon materials". *Carbon*, **32** [6] 1087-1103 (1994).

- ²⁸ A. Gschwindt, K.J. Huttinger. “Sintering of polyaromatic mesophase to high strength isotropic carbons. II. Influences of the synthesis of conditions of the mesophases and the preparation of the powders”. *Carbon*, **32** [6] 1105-1118 (1994).
- ²⁹ Y. Korai, S. Ishida, S.H. Yoon, Y.G. Wang, I. Mochida, Y. Nakagawa, Y. Matsumura, Y. Sakai, M. Komatu. “Efficient preparation of mesocarbon microbeads from synthetic isotropic pitch derived from naphthalene”. *Carbon*, **34** [12] 1569-1576 (1996).
- ³⁰ G. Bhatia, R.K. Aggarwal, N. Punjabi, O.P. Bahl. “Effect of sintering temperature on the characteristics of carbons based on mesocarbon microbeads”. *Journal of Materials Science*, **32** [1] 135-139 (1997).
- ³¹ M. Martínez Escandell, P. Torregrosa, F. Rodríguez Reinoso, E. Romero, C. Gómez de Salazar, H. Marsh. “Pyrolysis of petroleum residues. I. Yields and product analyses”. *Carbon*, **37** [10] 1567-1582 (1999).
- ³² P. Torregrosa, M. Martínez Escandell, F. Rodríguez Reinoso, E. Romero, C. Gómez de Salazar, H. Marsh. “Pyrolysis of petroleum residues. II. Chemistry of pyrolysis”. *Carbon*, **38** [4] 535-546 (2000).
- ³³ F. Rodríguez Reinoso, M. Martínez Escandell, P. Torregrosa, E. Romero, C. Gómez de Salazar, H. Marsh. “Pyrolysis of petroleum residues. III. Kinetics of pyrolysis”. *Carbon*, **39** [1] 61-71 (2001).
- ³⁴ M. Martínez-Escandell, M.A. Rodríguez-Valero, J.S. Coronado, F. Rodríguez-Reinoso. “Modification of the sintering behaviour of mesophase powder from a petroleum residue”. *Carbon*, **40** [15] 2843-2853 (2002).
- ³⁵ J.M. Mota, M.E. Martín, E. Gordo, F. Velasco, M.A. Martínez. “Substitution of graphite in powder metallurgical steel with carbon from petroleum products”. *Powder Metallurgy*, **47** [1] 99-104 (2004).
- ³⁶ M.E. Martín. “Utilización de derivados carbonosos de origen petroquímico en aceros pulvimetalúrgicos hipereutectoides”. Universidad Carlos III de Madrid. Proyecto Fin de Carrera (2002).
- ³⁷ R. Ayuso. “Sustitución del grafito como aporte de carbono por derivados carbonosos de origen petroquímico en aceros sinterizados de medio y alto contenido en carbono”. Universidad Carlos III de Madrid. Proyecto Fin de Carrera (2002).
- ³⁸ ASTM B783-04. “Standard Specification for Materials for Ferrous Powder Metallurgy (P/M) Structural Parts”.
- ³⁹ UNE 96001:2006. Materiales sinterizados para aplicaciones estructurales. Especificaciones.

- ⁴⁰ EC Directive 67/548/EEC (Clasificación, etiquetado como sustancia peligrosa) (2006).
- ⁴¹ G. Zapf, G. Hoffmann, K. Dalal. "Effect of additional alloying elements on the properties of sintered Mn steels". Powder Metallurgy, **18** [35] 214-234 (1975).
- ⁴² www.cordis.europa.eu (Noviembre 2007).
- ⁴³ M. Johansson. "Expanding opportunities with chromium". Metal Powder Report, **54** [3] 22-24 (1999).
- ⁴⁴ J. Lewenhagen. "Chromium steel powders for components". Materials Science Forum, **415-418** 241-246 (2003).
- ⁴⁵ C.C. Dignan, P.H. Shipway, A.R. Kennedy. "Comparison of the green strength of warm compacted Astaloy CrM and Distaloy AE Densmix powder compacts". Materials Science and Technology, **20** [6] 731-738 (2004).
- ⁴⁶ H. Karlsson, L. Nyborg, O. Bergman. "Surface interactions during sintering of water-atomised pre-alloyed steel powder". Euro PM 2004 Proceedings, **3** 23-28 (2004).
- ⁴⁷ H. Karlsson, L. Nyborg, S. Berg. "Surface chemical analysis of prealloyed water atomised steel powder". Powder Metallurgy, **48** [1] 51-58 (2005).
- ⁴⁸ J.M. Torralba, M. Campos. "Low alloyed Cr-Mo sintered steels: update". Powder Metallurgy Progress, **2** [3] 177-187 (2002).
- ⁴⁹ U. Engstrom, S. Berg. "High density sintered steels for high performance applications". Key Engineering Materials, **189-191** 484-495 (2001).
- ⁵⁰ O. Bergman, B. Lindqvist, S. Bengtsson. "Influence of sintering parameters on the mechanical performance of PM steels pre-alloyed with chromium". Materials Science Forum, **534-536** 545-548 (2007).
- ⁵¹ M. Campos, L. Blanco, J.M. Torralba. "Thermal analysis of prealloyed Fe-3Cr-0.5Mo sintered steel". Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **84** [2] 483-487 (2006).
- ⁵² S. Giménez, G. Roebben, J. Vleugels, O. Van der Biest. "In-situ investigation of the sintering behaviour of Distaloy AE and Astaloy CrM". Euro PM 2004 Proceedings, **5** 423-428 (2004).
- ⁵³ P. Ortiz, F. Castro. "Thermodynamic and experimental study of role of sintering atmospheres and graphite additions on oxide reduction in Astaloy CrM powder compacts". Powder Metallurgy, **47** [3] 291-298 (2004).
- ⁵⁴ M. Campos. "Nuevos aceros sinterizados de baja aleación al Cr-Mo: Sinterabilidad, comportamiento mecánico y tribológico, tratamientos térmicos y termoquímicos". Universidad Carlos III de Madrid. Tesis Doctoral (2002).

- ⁵⁵ T.M. Puszcz, M. Signorini, A. Molinari, G. Straffelini. "Image analysis investigation of the effect of the process variables on the porosity of sintered chromium steels". *Materials Characterization*, **50** [1] 1-10 (2003).
- ⁵⁶ V. Dorofeyev, A. Sviridova. "Rolling contact fatigue of hot-forged steels out of prealloyed powders and powder blend". *Materials Science Forum*, **534-536** 709-712 (2007).
- ⁵⁷ R. Gerosa, B. Rivolta, A. Tavasci, G. Silva, A. Bergmark. "Stable and unstable crack growth in chromium pre-alloyed steel". *Materials Science Forum*, **534-536** 737-740 (2007).
- ⁵⁸ "Astaloy CrM". Höganäs AB, Hoganas (2000).
- ⁵⁹ A. Molinari, G. Straffelini, P. Campestrini. "Influence of microstructure on impact and wear behaviour of sintered Cr and Mo steel". *Powder Metallurgy*, **42** [3] 235-241 (1999).
- ⁶⁰ A. Molinari, B. Tesi, T. Bacci, T. Marcu. "Plasma nitriding and nitrocarburising of sintered Fe-Cr-Mo and Fe-Cr-Mo-C alloys". *Surface and Coatings Technology*, **140** [3] 251-255 (2001).
- ⁶¹ S. Mansoorzadeh, F. Ashrafizadeh. "The effect of thermochemical treatments on case properties and impact behaviour of Astaloy CrM". *Surface and Coatings Technology*, **192** [2-3] 231-238 (2005).
- ⁶² J. Kazior, C. Janczur, T. Pieczonka, J. Ploszczak. "Thermochemical treatment of Fe-Cr-Mo alloys". *Surface and Coatings Technology*, **151-152** 333-337 (2002).
- ⁶³ M. Campos, I. Billa, J.M. Torralba. "Wear behaviour in dry sliding at high temperature in low alloyed Cr-Mo sintered steels after heat and thermochemical treatment". *Euro PM 2004 Proceedings*, **3** 87-92 (2004).
- ⁶⁴ G. Straffelini, T. Marcu Puszcz, A. Molinari. "Influence of plasma nitriding on the axial fatigue behavior of Astaloy CrM". *Euro PM 2004 Proceedings*, **3** 159-164 (2004).
- ⁶⁵ L.E.G. Cambronero, J.M. Ruiz-Roman, J.M. Ruiz-Prieto. "Microstructure and properties of Cu-infiltrated chromium molybdenum steels". *Euro PM 2004 Proceedings*, **3** 249-254 (2004).
- ⁶⁶ R. Slattery, P. King, F. Hanejko. "PM chrome steel takes single press and sinter route to strength [powder metallurgy]". *Metal Powder Report*, **60** [8] 12-15 (2005).
- ⁶⁷ P. King, B. Lindsley. "Capabilities of two chromium powder metallurgy steels for high performance applications at conventional sintering temperatures". *Materials Science Forum*, **534-536** 653-656 (2007).
- ⁶⁸ V. Stoyanova, A. Molinari. "Heat treatment of low alloyed chromium sintered steels". *Euro PM 2004 Proceedings*, **3** 295-300 (2004).
- ⁶⁹ P. King. "Chromium containing materials for high strength-high fatigue applications". *Euro PM 2004 Proceedings*, **3** 165-170 (2004).

- ⁷⁰ V. Stoyanova, L. Girardini, A. Molinari. "Effect of microstructure on fatigue performance of Cr-alloyed PM steel". *Metallurgia Italiana*, [11-12] 31-36 (2006).
- ⁷¹ J. Sicre-Artalejo, M. Campos, T. Marcu, J.M. Torralba. "Modification of low alloyed steels by manganese additions". *Materials Science Forum*, **534-536** 697-700 (2007).
- ⁷² H. Danninger, R. Pötttschacher, S. Bradac, A. Salak, J. Seyrkammer. "Comparison of Mn, Cr and Mo alloyed sintered steels prepared from elemental powders". *Powder Metallurgy*, **48** [1] 23-32 (2005).
- ⁷³ A. Cias, S.C. Mitchell, A.S. Wronski. "Mechanical properties of chromium PM steel sintered in technical nitrogen". *Euro PM 2004 Proceedings*, **2** 5-10 (2004).
- ⁷⁴ H. Danninger, C. Gierl. "Powder metallurgy steels for highly loaded precision parts". *Journal of Materials and Product Technology*, **28** [3-4] 338-360 (2007).
- ⁷⁵ M. Campos, D. Sánchez, J.M Torralba. "Sintering behaviour improvement of a low Cr-Mo prealloyed powder steel through Mn additions and others liquid phase promoters". *Journal of Materials Processing Technology*, **143-144** 464-469 (2003).
- ⁷⁶ S. Strobl, M. Kabatova. "Mechanical properties, microstructures and fractography of low-alloyed chromium - molybdenum - manganese P/M steels". *Euro PM 2004 Proceedings*, **3** 289-294 (2004).
- ⁷⁷ M. Sulowski, A. Cias, M. Stoytchev, T. Andreev. "The effect of chemical composition of sintering atmosphere on the structure and mechanical properties of PM manganese steels with chromium and molybdenum additions". *Materials Science Forum*, **534-536** 753-756, (2007).
- ⁷⁸ M. Sulowski, A. Cias, H. Frydrych, J. Frydrych, I. Olszewska. "The effect of cooling rate on the structure and mechanical properties of Fe-3%Mn-(Cr)-(Mo)-C PM steels". *Materials Science Forum*, **534-536** 757-760 (2007).
- ⁷⁹ A. Salak, M. Selecka, L. Parilak. "Some properties of powder forged steel based on chromium prealloyed powders of high oxygen content". *Journal of Materials Processing Technology*, **143** 18-22 (2003).
- ⁸⁰ "Polvos de hierro y acero Höganäs para componentes sinterizados". Höganäs AB (1998).
- ⁸¹ UNE-EN ISO 2738:2000. Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales metálicos permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido de aceite y porosidad abierta.
- ⁸² Norma UNE-EN ISO 24492:1999. Polvos metálicos, con exclusión de los polvos para metal duro. Determinación de la variación dimensional asociada a la compactación y sinterización.

- ⁸³ Norma UNE-EN ISO 6507-1:1998. Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers (parte 1). Métodos de ensayo.
- ⁸⁴ Norma UNE-EN ISO 3325:2000. Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Determinación de la resistencia a flexión.
- ⁸⁵ Norma UNE-EN 10002-1:2002. Materiales metálicos. Ensayos de tracción. Parte 1: Método de ensayo a temperatura ambiente.
- ⁸⁶ UNE-EN ISO 2740:2000. Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Probetas de tracción.
- ⁸⁷ Metals Handbook; American Society for Metals, 9ª edición. **9**, Metallography and microstructures (2004).
- ⁸⁸ L. Blanco. “Sistemas de alta densidad en aceros sinterizados de baja aleación al Mo, Mo-Ni y Mo-Cr”. Universidad Carlos III de Madrid. Tesis Doctoral (2007).
- ⁸⁹ R.O. Kuehl. “Diseño de experimentos: principios estadísticos de diseño y análisis de investigación”. Thomson, Madrid (2001).
- ⁹⁰ T. Senthilvelan, K. Raghukandan, A. Venkatraman. “Modelling of process parameters on the working of P/M copper preforms”. Journal of Materials Processing Technology, **142** [3] 767-772 (2003).
- ⁹¹ F. Velasco, J.M. Torralba. “Factorial designing applied to powder metallurgy steels”. Powder Metallurgy Progress, **4** [1] 35-47 (2004).
- ⁹² G. Rajaram, Z.G. Xu, X.C. Jiang. “A statistical approach to the design and fabrication of anode material for solid oxide fuel cells - A case study”. International Journal of Industrial Engineering-Theory Applications and Practice, **13** [4] 349-356 (2006).
- ⁹³ Y.M.Z. Ahmed, M.I. Riad, A.S. Sabed. “Correlation between factors controlling preparation of porous copper via sintering technique using experimental design”. Powder Technology, **175** [1] 48-54 (2007).
- ⁹⁴ D. Chatterjee, B. Oraon, G. Sutradhar, P.K. Bose. “Prediction of hardness for sintered HSS components using response surface method”. Journal of Materials Processing Technology, **190** [1-3] 123-129 (2007).
- ⁹⁵ ASTM E112-96. “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size”.
- ⁹⁶ http://www.ames.es/piezas_1.htm (Diciembre 2007).
- ⁹⁷ J.R. Moon. “Ductility and fracture on PM materials”. Proceedings of the International Conference Deformation in Fracture in Structural PM Materials. Stará Lesná, República Eslovaca, 138-143 (2005).

Capítulo IV

Dopado de Coques de Petróleo

Capítulo IV

4. DOPADO DE COQUES DE PETRÓLEO	217
4.1. ANTECEDENTES	217
4.1.1. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	217
4.1.2. BATERÍAS RECARGABLES	219
4.1.3. MATERIALES DE CARBONO PARA SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	227
4.2. PROCESO EXPERIMENTAL.....	232
4.2.1. MATERIAS PRIMAS	232
4.2.2. PROCESO DE DOPADO DEL COQUE REGULAR C3.5	233
4.2.3. CARACTERIZACIÓN DEL COQUE REGULAR C3.5 DOPADO	235
4.3. RESULTADOS DEL DOPADO CON ÁCIDO BÓRICO	238
4.3.1. MOLINO ATTRITOR	238
4.3.2. MOLINO PLANETARIO	241
4.4. RESULTADOS DEL DOPADO CON BORO.....	243
4.4.1. MOLINO ATTRITOR	243
4.4.2. MOLINO PLANETARIO	248
4.4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COQUES DE PETRÓLEO	250
4.5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	254
4.5.1. DOPADO CON ÁCIDO BÓRICO	254
4.5.2. DOPADO CON BORO	256
4.5.3. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO	259
4.6. CONCLUSIONES PARCIALES	261
4.7. REFERENCIAS.....	262

4. DOPADO DE COQUES DE PETRÓLEO

4.1. ANTECEDENTES

4.1.1. SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

El desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía es un campo de investigación que está adquiriendo una gran relevancia a nivel mundial debido, sobre todo, a las necesidades asociadas a nuevas aplicaciones tales como los equipos electrónicos portátiles, donde la miniaturización y el bajo peso son un reto importante para la tecnología existente. Por ello se requiere que los sistemas de almacenamiento de energía sean más pequeños y ligeros, con alta densidad de energía y potencia, que posean larga autonomía, y rápida recarga, además de una larga vida útil¹.

Las energías renovables, desde el punto de vista medioambiental, al no emitir gases contaminantes de efecto invernadero, son deseables; sin embargo, presentan algunos inconvenientes como la producción no continua.

Los motores de combustión interna son los principales responsables de las emisiones de CO₂ a la atmósfera. Para reducir estas emisiones, se están desarrollando nuevos motores de mayor eficacia y menor consumo, sustituyendo las piezas por materiales más ligeros y desarrollando nuevos combustibles menos contaminantes (metanol, biocombustibles,...) e investigando sistemas de propulsión alternativos. Hasta el momento, un vehículo eléctrico no es competitivo frente al motor de combustión, siendo las baterías las responsables de sus bajas prestaciones por su baja autonomía y alto precio. Sin embargo, la creciente demanda social de tecnologías limpias y más respetuosas por el medio ambiente hace deseable el desarrollo de estos tipos de vehículos, al menos en entornos urbanos². A corto plazo, los vehículos híbridos, que combinan un pequeño motor de combustión con uno eléctrico pueden llegar a ser competitivos³. Actualmente, las empresas automovilísticas Toyota y Honda comercializan vehículos híbridos empleando baterías de níquel metal-hidruro, que se recargan aprovechando la energía de frenado (frenado regenerativo, que es un dispositivo que permite reducir la velocidad de un vehículo transformando parte de su energía cinética en energía eléctrica y es almacenada en un banco de baterías para su uso futuro posterior). Así, sólo en determinados momentos se utiliza el motor de gasolina para mantenerlo a máxima carga, llevando la eficiencia casi al 80%, de tal manera que este motor solo se destina a cargar las baterías cuando su nivel de carga haya bajado, mientras que el motor eléctrico se encarga del

movimiento propio. De esta manera, aprovechando la ventaja del frenado regenerativo, mantiene las ventajas eléctricas y optimiza las de la energía de combustión⁴.

Las baterías y las pilas de combustible parecen ser los sistemas más idóneos para las aplicaciones comentadas hasta ahora, ya que precisan tiempos cortos de fabricación y una construcción modular, siendo su capacidad de almacenamiento de energía fácilmente ajustable. Estos dispositivos electroquímicos transforman la energía química en energía eléctrica mediante reacciones redox que ocurren en los electrodos. La diferencia sustancial entre ambos radica en los mecanismos de almacenamiento de energía, los cuales condicionan la densidad de energía y la potencia que son capaces de suministrar⁵. En las baterías los mecanismos son limitados y se encuentran almacenados en su interior, llegando a consumirse al cabo de un tiempo. En las pilas de combustible requieren un suministro continuo de combustible y oxidante. Debido a este suministro continuo de reactivos, las pilas de combustible podrían no ser consideradas como un sistema de almacenamiento; no obstante, se contemplan dentro de este apartado por su similitud con las baterías en cuanto a las reacciones de oxido-reducción⁵.

Generalmente los dispositivos anteriormente descritos emplean materiales de carbono en su fabricación. Los requisitos de los materiales carbonosos dependen de su función dentro del dispositivo de almacenamiento de energía en concreto. En el caso de las baterías de ión litio, los materiales de carbono se utilizan como aditivos para mejorar la conductividad eléctrica en los cátodos y como material activo en los ánodos. En este último caso, se necesita que posea una alta capacidad de inserción reversible del litio.

El desarrollo de pilas de combustible hace pensar que, a corto plazo, puedan desplazar en el transporte a los motores de combustión y quizás, a largo plazo, a las grandes plantas térmicas de generación eléctrica^{6,7}. Pero antes de poder generalizar el uso de las pilas de combustible, se deberían desarrollar los sistemas e infraestructuras de producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno. El uso de hidrógeno como combustible es especialmente interesante al emitir gases que no contribuyen al efecto invernadero. Se está estudiando la posibilidad de producción de hidrógeno a partir de energías renovables por disociación. Por otro lado, se están realizando estudios acerca del almacenamiento del hidrógeno tanto en hidruros metálicos como en materiales porosos de carbono. La infraestructura para la distribución parece no ser problema si se utilizan los actuales canales de suministro de

gasolinas. Este empleo de hidrógeno como vector energético desplazando a los combustibles fósiles en un futuro cercano es lo que se conoce como economía del hidrógeno⁸. La mayor parte de la sociedad está de acuerdo con esta iniciativa, pero existen estudios donde se discute el posible efecto de las emisiones que el hidrógeno, durante su producción y transporte, pudieran causar en la composición de la atmósfera y su repercusión en el clima mundial, en el caso de una total sustitución del petróleo por el hidrógeno⁹.

Los materiales de carbono se utilizan como soporte de catalizadores en las pilas de combustible de membrana polimérica, donde se requiere una alta superficie específica y una elevada conductividad. Para aumentar la conductividad se utilizan entre otros, negro de carbón, nanotubos¹⁰, nanofibras y telas de carbono.

4.1.2. BATERÍAS RECARGABLES

El funcionamiento de un sistema electroquímico consiste en la transformación de energía química en energía eléctrica mediante una reacción redox. Estos sistemas se denominan células electroquímicas y al conjunto de estas células se le denomina batería. Si el proceso que ocurre en estas células puede ser invertido eléctricamente sin que se produzca degradación inmediata del sistema, el conjunto de células se denomina batería recargable o secundaria. Sin embargo, si el proceso no puede ser invertido, el conjunto de células recibe el nombre de baterías no recargable o primaria¹¹.

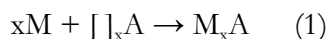
4.1.2.1. BATERÍAS RECARGABLES DE LITIO

En la búsqueda de nuevos materiales más eficientes, destaca el litio, el metal más ligero (peso atómico 6,94), que no es tóxico y además posee un elevado potencial de reducción si se compara con los otros metales alcalinos ($E^{\circ}_{Li^{+}/Li} = -3,05$ V en disolución acuosa a 25 °C y concentración 1 M, medido respecto al electrodo normal de hidrógeno) y una capacidad específica muy elevada de 3860 mAh/g, lo cual contribuye a que las baterías recargables de litio tengan una elevada energía específica.

Una batería está constituida normalmente por la asociación, en serie y/o paralelo, de unidades básicas denominadas celdas electroquímicas. Cada celda está formada por los electrodos (ánodo y cátodo), el electrolito y el separador.

En los años 80 se llevaron a cabo varios intentos de desarrollo de baterías recargables de litio¹² basadas en las reacciones de intercalación. Estas baterías estaban formadas por un ánodo de litio metal y por un cátodo de un material (sólido anfitrión) capaz de insertar en su estructura los iones litio (huésped) de una manera reversible (reacciones de intercalación).

Las reacciones de intercalación pueden ser definidas como aquellas en las que se produce la inserción reversible de una especie móvil en la estructura de otra. Estas reacciones se representan de manera simplificada:



donde [] denota posiciones cristalinas vacías en A (especie anfitrión), que pueden ser ocupadas por M (especie huésped).

La especie huésped puede ser una molécula pequeña, anión o catión mientras que la especie anfitrión suele ser un sólido, por lo general cristalino, con estructura “abierta” para cumplir el carácter de reversibilidad. La estructura “abierta” de la especie anfitrión puede ser laminar donde la especie insertada se sitúa entre las capas de la estructura. También puede ser una estructura tridimensional que posea túneles o un sistema de vacantes interconectadas por donde puede difundir la especie insertada (Figura 4.1).

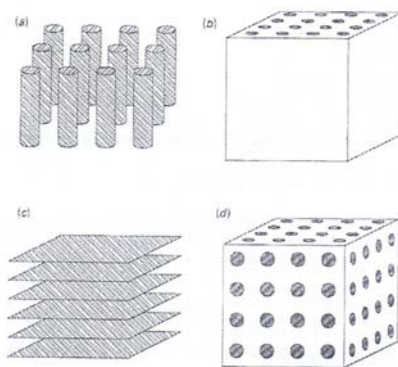


Figura 4.1.- Representación esquemática de los tipos de redes más frecuentes que presentan la especie anfitrión de una reacción de inserción. A) estructura en cadenas, b) tridimensional pero con un conjunto de sitios para el huésped formando una red monodimensional, c) laminar y d) tridimensional con una red de sitios tridimensional para el huésped¹¹.

La oxidación durante la descarga tiene lugar en el electrodo negativo o ánodo, liberando los electrones que circulan por el circuito exterior. En el electrodo positivo o cátodo ocurre la reducción durante la descarga, recibiendo los electrones a través del circuito externo.

En la Figura 4.2 se muestra un esquema del proceso de carga y descarga de una batería de ión litio. Los iones insertados en el ánodo durante la carga se mueven hacia el cátodo a través del

separador y electrolito insertándose dentro de su estructura. Debido al movimiento de vaivén de los iones entre el ánodo y el cátodo en los sucesivos ciclados, a este tipo de baterías recargables se les denomina de ión litio¹³. Durante la etapa de descarga en el electrodo negativo se produce la oxidación, es decir, los iones litio (amarillos) cambian espontáneamente del electrodo negativo (negro) al electrolito (azul) y de éste al electrodo positivo (rojo). El electrolito permite el paso de iones pero no de electrones. Al mismo tiempo, los electrones fluyen espontáneamente del electrodo negativo al positivo a través del único camino que queda libre, el circuito eléctrico. A medida que avanza la descarga, el potencial (E) de cada electrodo cambia de forma que su diferencia disminuye y cae, por tanto, el voltaje de la celda (ΔE) a medida que se obtiene la carga eléctrica (Q) de la batería. En la etapa de carga, se fuerza el paso de electrones del electrodo positivo al negativo aumentando así la diferencia de potencial entre ellos, o lo que es lo mismo, el voltaje de la celda. Este proceso fuerza también a los iones litio a salir del electrodo positivo y a intercalarse en el negativo.

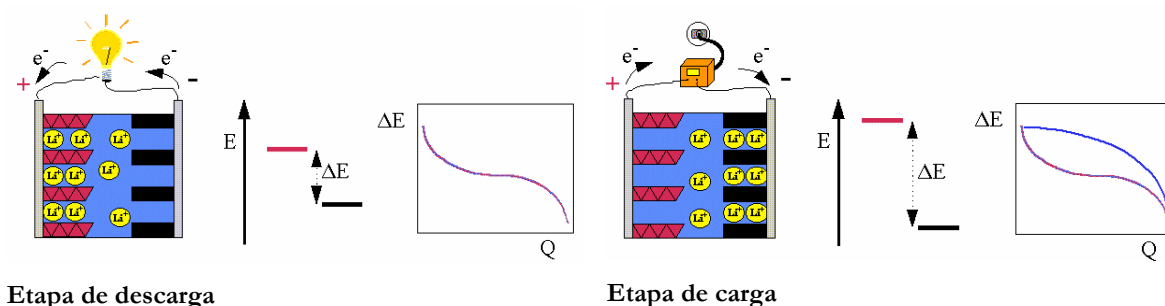
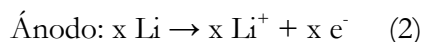


Figura 4.2.- Esquema del funcionamiento de una batería de litio.

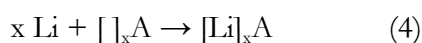
Justificando mediante las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso descrito anteriormente la reacción electroquímica que tiene lugar en el electrodo negativo donde se produce la reacción de oxidación durante la etapa de descarga de la batería (reacción espontánea).



El electrón producido es conducido a través del circuito externo hacia el electrodo positivo, formado por un material que es capaz de actuar como especie anfitrión (con vacantes vacías). Paralelamente, por cada electrón liberado se produce un ión Li^+ que se mueve a través del electrolito hacia el cátodo donde se produce la reacción de reducción de la especie anfitrión así como la inserción del Li^+ para compensar el exceso de carga negativa creada por la transferencia electrónica:



donde A representa el sólido anfitrión. Combinando las dos reacciones anteriores se obtiene la reacción global que tiene lugar en el proceso de descarga:



[]: posiciones cristalinas vacías en A.

Esta reacción, debido al alto poder reductor del litio metal, es espontánea por lo que la carga negativa creada es una energía que se puede aprovechar. Durante el proceso de carga es necesario aportar energía para invertir el sentido de la reacción. Así, cuando se carga la batería se produce la oxidación de la especie anfitrión en el cátodo (reacción inversa a la reacción (3)), mientras que en el ánodo se produce la deposición del litio metal (reacción inversa a la reacción (2)), resultando la reacción global durante el proceso de carga la inversa de la reacción (4).

El electrolito es un conductor iónico que permite el movimiento de iones entre el cátodo y el ánodo. Puede ser una disolución acuosa, no acuosa o un polímero conductor con una buena estabilidad térmica, alta conductividad iónica e impermeabilidad electrónica. El separador es un elemento aislante entre los electrodos que impide que se cortocircuiten y, a la vez, su porosidad permite la conducción iónica.

Los parámetros característicos de una batería son los siguientes¹¹:

- **Capacidad:** Da idea de la cantidad de electrones que circulan por el circuito externo durante la etapa de descarga, es decir la cantidad de electricidad que se obtiene en dicha etapa.

$$C = nzF$$

donde n es el número de moles de la especie activa, z es el número de electrones transferidos por cada mol y F es la constante de Faraday. La capacidad se expresa en Amperios-hora (Ah). A veces, resulta más interesante hablar de capacidad específica, C_e , expresada como:

$$C_e = C / W_t$$

donde W_t es el peso del material activo.

- **Energía específica:** Empleando la capacidad específica se obtiene la cantidad de electricidad que se puede almacenar por unidad de masa, si bien se desconoce cuál es

la energía almacenable en la célula. El producto de la capacidad específica y el voltaje de salida es la energía específica:

$$E_e = C_e \cdot V$$

- **Potencia específica:** Indica la rapidez con la que la energía específica almacenada puede ser tomada del sistema para utilizarla. Depende de la cinética de la reacción de intercalación.
- **Vida media:** Es el número de ciclos de carga-descarga a los que puede ser sometida una célula electroquímica antes de que la capacidad inicial disminuya de manera significativa.

Estas baterías tienen un alto voltaje, pero también dos inconvenientes. El primero, el desordenado depósito de litio en el ánodo durante el proceso de carga de la batería apareciendo un crecimiento dendrítico de cristales de litio. Estas dendritas de litio metálico producidas durante los sucesivos ciclados pueden atravesar el separador (lámina que separa los dos electrodos) y por lo tanto, cortocircuitar la célula electroquímica, lo cual provoca un aumento de la temperatura y de la presión interna con grave riesgo de la fusión del litio e ignición del disolvente orgánico. El segundo inconveniente es la elevada reactividad del litio provocando reacciones paralelas con los disolventes orgánicos que forman parte del electrolito, lo que origina una rápida pérdida de la capacidad de la batería¹⁴. La investigación se centra en la sustitución de electrolitos líquidos orgánicos por electrolitos sólidos.

4.1.1.2. BATERÍAS RECARGABLES DE IÓN LITIO

La necesidad de mejorar las condiciones de seguridad de las baterías recargables de litio fue el motivo de la sustitución del litio metálico utilizado como ánodo en las baterías de litio por otro material manteniendo la densidad de energía.

La característica más representativa de las baterías de ión litio es que tanto el cátodo como el ánodo están constituidos por materiales capaces de insertar/desinsertar iones litio de una manera reversible¹⁵. En las baterías de ión litio el ánodo está constituido por un sólido cristalino con posiciones vacantes en las cuales puede ser insertado/desinsertado la especie móvil. Los materiales empleados como ánodo suelen ser de naturaleza carbonoso mientras que los materiales catódicos más utilizados son óxidos mixtos de un metal de transición y litio.

Los materiales empleados como cátodos principalmente son los óxidos mixtos laminares y los de estructura tipo espinela¹⁶, estudiándose además otros óxidos cerámicos con distintas estructuras tipo, como por ejemplo la olivino, la perovskita, etc...¹⁷. Como electrodo positivo se emplean materiales que tengan un potencial de intercalación del orden de 4 V siendo los compuestos LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) los más estudiados.

A principios de los 90 se desarrolló en los laboratorios *Sony Energytech* la primera batería de ion-litio viable desde el punto de vista económico. Esta batería estaba basada en un ánodo de coque de petróleo y un cátodo laminar de LiCoO_2 (Figura 4.3), con un voltaje de 4,2 V en circuito abierto, después de una carga inicial y 3,6 V en funcionamiento¹⁸⁻²⁰, además de presentar una buena vida media con pérdida de capacidad menor del 60% después de 1200 ciclos pero su coste es elevado²¹.

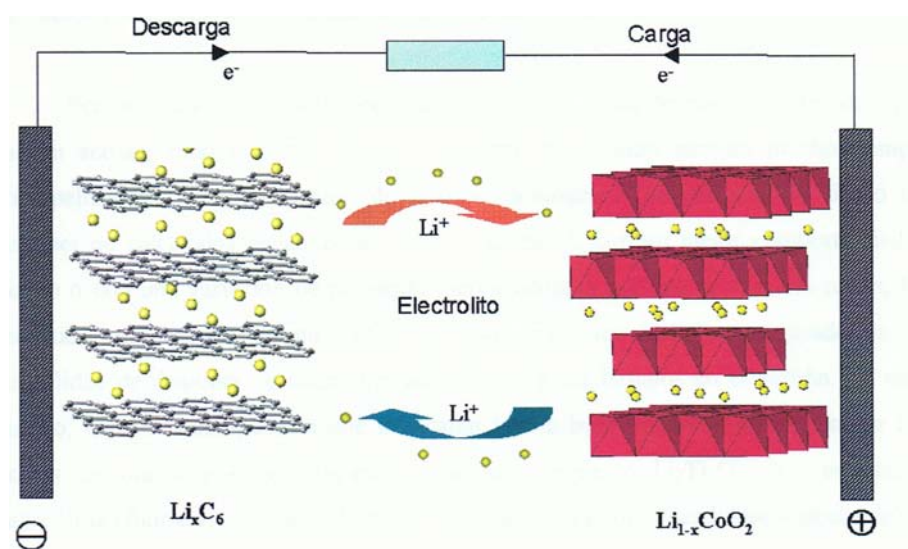


Figura 4.3.- Esquema de una batería de ión litio durante la etapa de descarga y carga del sistema grafito/electrolito líquido/ LiCoO_2 .

Posteriormente, se propuso, como alternativa a las estructuras laminares catódicas, el empleo de estructuras tridimensionales como la espinela LiMn_2O_4 ^{22,23} ya que presenta grandes ventajas sobre el LiCoO_2 debido a su baja toxicidad medioambiental y un menor coste de producción. Esta espinela tiene una capacidad de 110-120 mAh/g^{24,25}. En 1996 fue utilizada por primera vez como cátodo en una batería de ión litio. Sin embargo, presenta como desventajas respecto al LiCoO_2 su menor tiempo de vida media y problemas de autodescarga.

Actualmente se están estudiando fosfatos de hierro para ser utilizados como material catódico, como por ejemplo, LiFePO_4 ²⁶ donde el empleo de hierro suscita mucho interés

debido a su bajo coste. Como inconveniente se puede mencionar su baja conductividad electrónica pero se mejora sintetizando soluciones sólidas que incorporan vanadio²⁷.

Y como materiales anódicos²⁸ los más empleados son los materiales de carbono, aunque existen recientes investigaciones basados en materiales inorgánicos que pueden formar intermetálicos con el litio y mediante reacciones de intercalación proporcionan adecuadas propiedades electroquímicas (elevada capacidad y ciclabilidad)²⁹. El principal desarrollo de esta batería radica en el desarrollo de un nuevo material como ánodo y la determinación del mecanismo de la reacción anódica implicado³⁰. En los últimos años las investigaciones se han centrado en la posibilidad de disponer de materiales alternativos basados en el carbono^{31,32}. En este sentido, entre los compuestos que intercalan litio a bajo potencial se encuentran los óxidos de titanio³³. Por ejemplo, el compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ con estructura ramsdellita que ha sido objeto de estudio como electrodo negativo en baterías de litio³⁴. Estudios paralelos realizados por otros investigadores muestran que la capacidad de almacenamiento de estas baterías puede incrementarse al emplear como ánodo un material carbonoso modificado con B_2O_3 ^{35,36}.

En cuanto a los otros componentes que forman parte de una batería de ión litio, el electrolito está formado por un disolvente y una sal de litio que permite el transporte de los iones entre el ánodo y el cátodo. Debido a que la intercalación del litio ocurre a potenciales muy negativos, las soluciones acuosas no pueden ser utilizadas se sustituyen por disolventes orgánicos. De los disolventes más utilizados, los alquil-carbonatos son los más apropiados. El otro componente del electrolito líquido es una sal de litio, la más utilizada es el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), debido a que no es ni tóxica ni explosiva, muy soluble en disolventes orgánicos y aparentemente estable en un amplio rango de temperaturas con los materiales anódicos y catódicos¹².

Las baterías de ión litio, como el resto de dispositivos de almacenamiento de energía, tienen sus ventajas e inconvenientes. En cuanto a las ventajas, poseen una alta densidad de energía, alto voltaje de la celda, excelente ciclado, no poseen “efecto memoria” (por lo tanto, es posible su recarga parcial) y no contienen metales pesados como cadmio, plomo o mercurio. Como desventaja principal destaca su elevado coste para una potencia determinada, además de que estas baterías necesitan un sistema electrónico de control que limite la carga y descarga.

Durante el ciclado reversible de la batería se pueden producir tres fenómenos que no son deseables:

- Descomposición del disolvente. Se debe a su deficiente estabilidad térmica.
- Cointercalación del disolvente solvatado en los electrodos. Las moléculas solvatadas impiden la entrada de los iones litio dentro de la estructura cristalina y en el peor de los casos, la expansión de la distancia interlaminar, provocando la exfoliación y destrucción de la estructura cristalina y como consecuencia una pérdida progresiva de capacidad³⁷. Esto ocurría en los primeros desarrollos de la batería empleando carbonato de propileno como disolvente orgánico, debido a que se producía antes la intercalación del litio solvatado que la formación de la capa pasivante.
- Pasivación de la superficie del electrodo. La formación de la capa pasivante denominada *SEI* (*Solid-Electrolyte Interface*, Figura 4.4) se debe al depósito sobre la superficie del ánodo de los productos de descomposición del electrolito (disolvente y sal de litio). La capa pasivante debe comportarse como un tamiz permeable a los iones e impermeable a los electrones, y lo suficientemente estable como para evitar la descomposición del electrolito en ciclos posteriores, además de evitar la cointercalación de los iones litio solvatados³⁸.

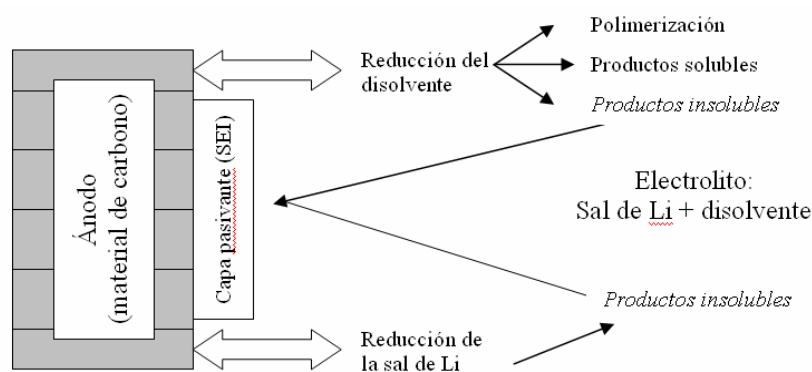


Figura 4.4.- Esquema de la formación de la capa pasivante.

4.1.3. MATERIALES DE CARBONO PARA SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

El interés mostrado por las baterías de ión litio ha permitido desarrollar nuevos materiales y en particular, se ha focalizado en los derivados carbonosos dopados con diferentes elementos o compuestos dado que las recientes investigaciones demuestran el buen comportamiento como material activo de ánodos en las baterías de ión litio²⁹. Se han evaluado y comparado las propiedades que mejoran la capacidad recargable de los diferentes materiales carbonosos obtenidos tanto por fuentes naturales como artificiales.

Se ha evaluado el empleo de diferentes materiales carbonosos empleados como ánodos de carbono en las baterías de ión litio tales como carbono mesoporoso³⁹, mezclas de coque-mesofase⁴⁰, así como coques de petróleo carbonizados y oxidados con empleando agua oxigenada⁴¹ y grafito natural pretratado con agua oxigenada y otras soluciones oxidantes^{42,43}. Los carbonos, especialmente los de baja temperatura, no son totalmente carbonos puros. Se ha observado que tienen átomos extranjeros que van desde las pocas ppm hasta un porcentaje considerable. De manera intencionada, es posible introducir más átomos extranjeros en la red del carbono, y esto es el significado del dopado. El dopado ha sido ampliamente usado desde hace tiempo⁴⁴, principalmente para cambiar la distribución de los electrones entre los niveles de energía en el carbono, pero esto solo afecta al proceso de grafitización (catálisis positiva o negativa) y por otro lado, para modificar el estado químico de la superficie de las partículas de carbono. Uno de los mayores problemas en la caracterización de los productos es la localización de los átomos dopantes en la red del carbono. Pueden estar sustituidos en anillos aromáticos, o localizados en lugares intersticiales o la mayoría de ellos forman enlaces con las macromoléculas. Los métodos de dopado incluyen diferentes procesos, tales como, co-deposición por *CVD*⁴⁵ (*Chemical Vapor Deposition*) de carbonos y átomos extranjeros (por ejemplo, boro o nitrógeno), pirólisis de moléculas orgánicas que contienen átomos extranjeros (por ejemplo, nitrógeno, oxígeno y silicio) y tratamiento químico del carbono (por ejemplo, con boro, fósforo, oxígeno y halógenos)⁴⁶. Otros autores han preparado composites metal-carbono, donde el metal es parcialmente reducido durante el proceso térmico⁴⁷. Se han preparado a partir de polvos de óxidos de metales comerciales (como V_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 y SnO_2) que se han mezclado con el coque de petróleo. Las muestras han sido pirolizadas en un reactor a 420° C. La reactividad electroquímica frente al litio ha sido determinada por el método potenciostático. Los componentes elegidos han demostrado que tienen una importante contribución al desarrollo electroquímico de los composites resultantes. Así, la

mayor capacidad que se ha conseguido ha sido con el óxido de níquel (350 mAh/g después de 18 ciclos).

Nalimuwa y col⁴⁸ y Zhou y col⁴⁹ investigaron los materiales carbonosos dopados con boro mostrando que el carbono dopado con boro es susceptible a dar las mayores características de capacidad de los materiales carbonosos.

Un fenómeno importante de los materiales carbonosos dopados con boro es que el átomo de boro puede ser incorporado intersticialmente dentro de las capas de grafito⁵⁰. El dopado proporciona características remarcables incluyendo el aumento de la grafitización y la modificación de las propiedades eléctricas. Hay que tener en cuenta que el boro es uno de los pocos elementos (debido a su radio atómico) que entra de manera sustitucional en la red del carbono, bien sea por una reacción química, o un equilibrio termodinámico (reacción del carburo de boro con grafito a 2350 °C). La adición de un exceso de boro favorece la generación de partículas alargadas de carburo de boro a alta temperatura, de las cuales, los tamaños de dominio cristalino mayores del grafito dopado con boro se producen a medida que la temperatura desciende⁵¹.

Cermignani y col⁵² se han centrado en la investigación acerca de la síntesis y caracterización de carbonos dopados con boro. Han empleado dos métodos diferentes para el dopado de los materiales carbonosos. Uno de ellos está basado en la implantación del ión a dopar en la región superficial del carbono vítreo con un 12% en peso atómico de boro. El otro método empleado fue la deposición por *CVD* donde se emplea una probeta de carbono con un determinado espesor y se recubre con variables contenidos de boro (0 a 5% en peso atómico). Todas las deposiciones se llevaron a cabo a 900 °C durante 1 h y encontraron una mejora en las propiedades antioxidantes del grafito y de los materiales composites C/C mostrando que el boro es un dopante efectivo para catalizar la grafitización del carbono⁵².

Way y Dahn⁵³ investigaron que la capacidad reversible de la intercalación del litio en los materiales carbonosos dopados con boro y sintetizados mediante deposición química de vapor, muestran que aumenta con el contenido de boro. Estas baterías muestran un incremento en el voltaje para una concentración de litio determinada comparándolas con una batería formada por un ánodo de carbono (grafito o coque de petróleo). Este comportamiento es debido a un que el boro es un aceptor de electrones en la red del carbono.

Por otro lado, también se produce un aumento de la capacidad sobre todo en el intervalo 1,2-1,8 V. El efecto que produce el dopado en el desarrollo de la reacción de intercalación del litio de materiales dopados con boro ha sido objeto de numerosos estudios, destacando el que ha llevado a cabo Yin y col⁵⁴. El empleo de boro para dopar las estructuras carbonosas que actúan como ánodos de las baterías de ión litio promueve un aumento de la capacidad, de tal manera que el ciclo de carga/descarga del carbono dopado con boro muestra un incremento en la capacidad reversible, efecto beneficioso para obtener un voltaje de la batería elevado, aunque la eficiencia coulombica no se afecta con el dopado del boro.

Existen trabajos donde se han realizado estudios del dopado de breas de coque (*pitch coke*). Éstas son ser grafitizables y adecuadas para analizar el efecto del boro sobre la reacción de grafitización y posterior intercalación de litio. El estudio se realizó en muestras carbonosas mediante la reacción de pirólisis a partir de resina fenólica y brea y donde se ha investigado el efecto del boro en la microestructura y en la intercalación del litio. Como precursor del dopado se ha empleado ácido bórico que se ha añadido sobre fenol produciendo éster fenilbórico, que reacciona con el formaldehído formando una resina fenilbórica. Los materiales dopados han sido caracterizados mediante diferentes técnicas de DRX y espectroscopía XPS para observar el tipo de enlace del boro con el material carbonoso⁵⁵. Los resultados de XPS correspondientes a las breas muestran que el dopado de boro está principalmente distribuido por la superficie donde el contenido en oxígeno y nitrógeno aumenta. Así, el dopado con boro tiene un efecto superficial, que hace aumentar la cristalinidad del coque.

Los átomos de boro sustituyen a los átomos de carbono del grafito durante un tratamiento térmico y se favorece el proceso de difusión de los átomos de boro hacia los planos del grafito⁵⁶. Se ha estudiado el polvo de coque con una textura de mosaico fino (ver Tabla II.1), mezclado con boro u óxido de boro a diferentes concentraciones y tratado térmicamente a altas temperaturas (2900 °C). Mediante DRX se ha podido evaluar los cambios en las distancias interlaminares d_{002} y d_{110} y se ha observado que según aumenta la cantidad de boro añadido, el espacio interlaminar d_{002} disminuye, mientras que la distancia del plano aumenta. Mediante microscopía de luz polarizada se ha observado que la textura de las partículas formadas varía en función de la cantidad de boro añadido, de tal forma que se vuelven más rugosas cuanto mayor es dicha cantidad, hasta un 50% en peso, en donde las partículas se alisan probablemente debido a una reorganización de las capas durante el tratamiento

térmico. Mediante MEB se observan diferentes poliedros formados tal y como se muestra en la Figura 4.5. Para el caso (a), los poliedros se desarrollan mejor en las zonas exteriores que en las interiores. Para el caso (b), el tamaño de dominio cristalino puede incrementarse fácilmente durante el tratamiento térmico manteniendo la forma original de la partícula. Finalmente, en el caso (c), se muestra el posible mecanismo de formación de los poliedros, uniéndose las partículas por sus bordes para minimizar la energía superficial y así formar los poliedros. Este mecanismo implica la formación de partículas de carburo de boro en el interior de los poliedros tras el tratamiento térmico.

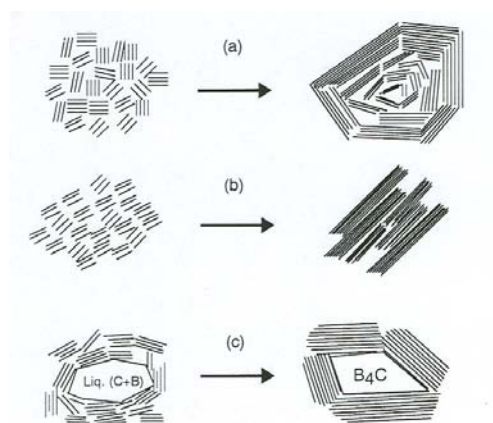


Figura 4.5.- Esquema del mecanismo de la formación de poliedros de las partículas de coque con una textura de mosaico fino o partículas de coque isotrópicas (a), partículas de coque con una textura tipo aguja (b) y partículas de coque tratadas térmicamente con una alta concentración de boro (c).

Tanaka y col⁵⁷ han investigado el dopado de boro en grafitos y en breas y a partir de óxidos de boro (B_2O_3) mediante una mezcla en forma de cilindro y aplicando una presión isostática. Las muestras han sido conformadas en un horno previo al proceso de grafitización y posteriormente tratadas térmicamente a 2800 °C en argón para llevar a cabo el proceso de grafitización. Los materiales dopados con boro muestran mediante MEB una superficie lisa o tamaños de dominio grandes y se ha observado una nueva reorganización de los dominios cristalinos seguido de la desaparición del borde atribuido a la incorporación del boro en la estructura del carbono⁵⁸. Además, se observa la presencia de fases secundarias segregadas, determinándose por técnicas de análisis químico la formación de carburo de boro. El óxido de boro (B_2O_3) también es empleado como precursor para el dopado de grafito pirolítico⁵⁹.

Tran y col⁶⁰ han realizado estudios en coques de aguja molidos tratados térmicamente en una atmósfera inerte. El tratamiento térmico se ha realizado empleando tres temperaturas diferentes, 1800, 2100 y 2350 °C. Ello ha permitido la intercalación del litio en este tipo de coques. La capacidad reversible de intercalación del litio sobre coques de aguja cambia enormemente en función de las condiciones de procesado empleadas. Así, un tratamiento

térmico a 2350 °C es suficiente para obtener coque de petróleo grafitizado con capacidad reversible para la intercalación del litio que está próximo al valor teórico para el grafito. Otros autores⁶¹ han empleado coques de petróleo sin tratar y tratados térmicamente (1860, 2300 y 2800 °C) observando que el d_{002} disminuye cuando aumenta la temperatura del tratamiento térmico, indicando un aumento en la cristalinidad del material.

Diversos autores⁶² han empleado la técnica TEM para investigar los cambios microtexturales y estructurales inducidos en los materiales carbonosos producidos por molienda mecánica proponiendo el modelo esquemático mostrado en la Figura 4.6. La energía mecánica transferida durante la molienda mecánica depende de la interacción de la molienda empleada (*shock vs shear*) y del mayor número de interacciones tipo *shock*. Cuando se emplea la molienda tipo *shock*, la cantidad transferida entre las bolas y el polvo es pequeña y una parte importante de la energía mecánica se transfiere al polvo⁶³. El proceso tiene lugar en tres etapas sucesivas: primero una división, seguida de una fracturación y por último una aglomeración.

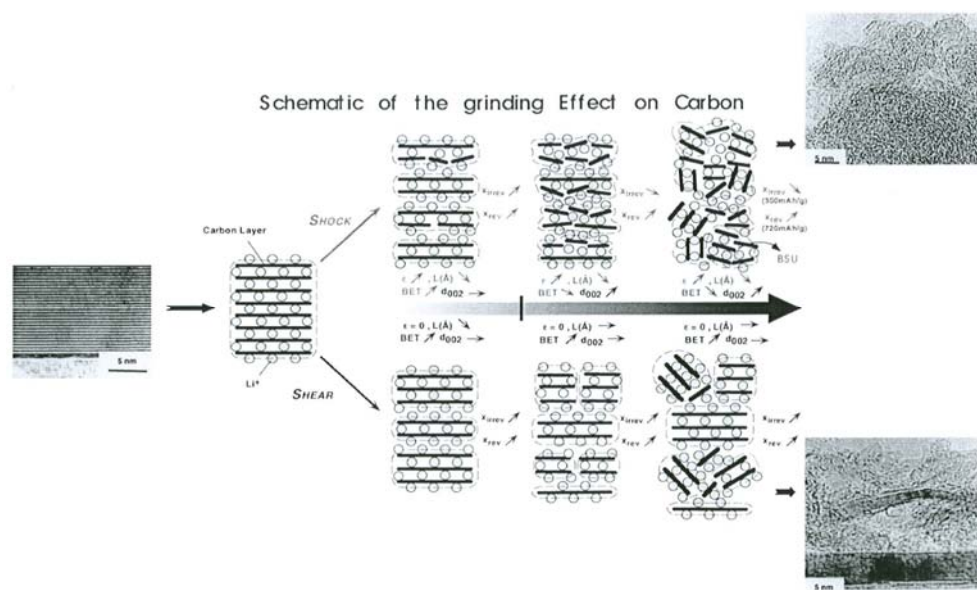


Figura 4.6.- Modelo esquemático mostrando el efecto de la molienda mecánica en polvos de carbono.

Por otro lado, se han estudiado coques grafitizados obtenidos a partir de residuos de petróleo que fueron molidos mecánicamente a diferentes tiempos, desde 0 a 100 h de molienda. Se han estudiado las reacciones electroquímicas introduciendo metales alcalinos tales como el sodio y el litio mediante reacciones de intercalación. Simultáneamente, la reacción de intercalación del metal alcalino y la descomposición del electrolito están impedidas, disminuyendo la capacidad reversible e irreversible. Para tiempos de molienda superiores a 100 h, el tamaño medio cristalino disminuye y las partículas adoptan una forma laminar⁶⁴.

4.2. PROCESO EXPERIMENTAL

4.2.1. MATERIAS PRIMAS

Se ha utilizado el coque regular C3.5 (como material anfitrión en la inserción de boro) cuyas características se detallan en el Capítulo II de esta memoria, después del proceso de acondicionamiento (triturado, secado y cribado a 800 μm). Como agentes utilizados en el proceso de boración se han empleado ácido bórico comercial y boro amorfo, cuyas características granulométricas y grado de pureza se detallan a continuación en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1.- Principales características de los polvos empleados como reactivos de inserción

	Boro amorfo (B)	Ácido bórico (H_3BO_3)
Tipo	Amorfo	Cristalino
Fabricante	Strem Chemicals	Panreac
Pureza	92-95% (impurificado con Mg)	99,5%
Granulometría	$D_{100} = 1 \mu\text{m}$ $D_{50} = 0,35 \mu\text{m}$	$D_{100}=796 \mu\text{m}$ $D_{50}=223 \mu\text{m}$

La Figura 4.7 muestra las micrografías de los dos polvos de partida, tanto el ácido bórico (Figura 4.7 (a)) como el polvo de boro amorfo (Figura 4.7 (b)). Las partículas correspondientes al polvo de ácido bórico presentan tamaños superiores a las del polvo de boro. En cuanto a la morfología, se observa que en el caso del H_3BO_3 las partículas predominantes son poligonales de aristas redondeadas. El estudio de la morfología de las partículas de boro mediante MEB muestra la presencia de numerosos aglomerados a pesar de tener una distribución granulométrica muy fina (Figura 4.8 (b) y Tabla IV.1). Para el caso del ácido bórico se muestra la curva granulométrica en la Figura 4.8 (a) siendo un polvo con una granulometría muy superior a las del boro amorfo ($D_{50}=222 \mu\text{m}$).

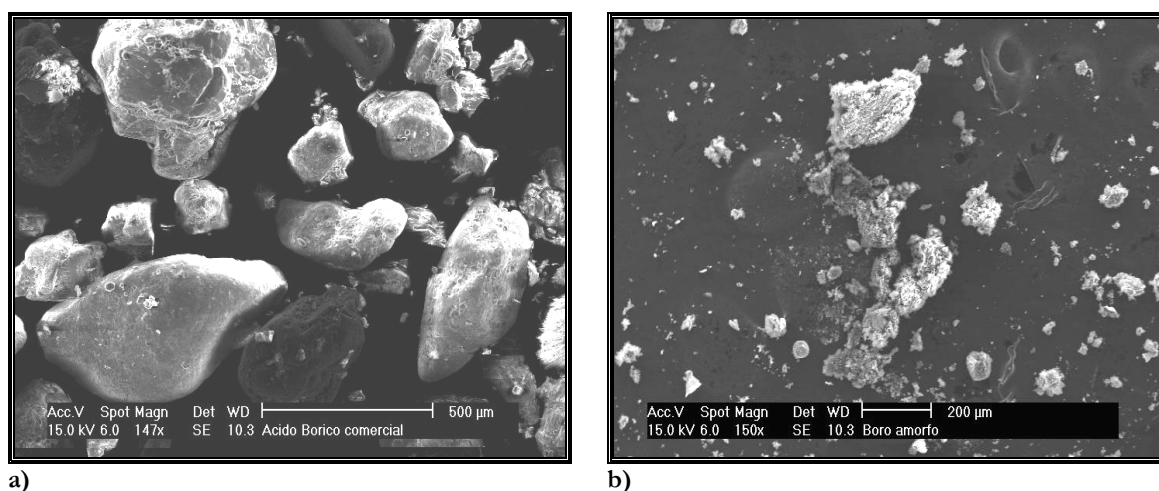


Figura 4.7.- Morfología del polvo de ácido bórico comercial (a) y del polvo de boro (b).

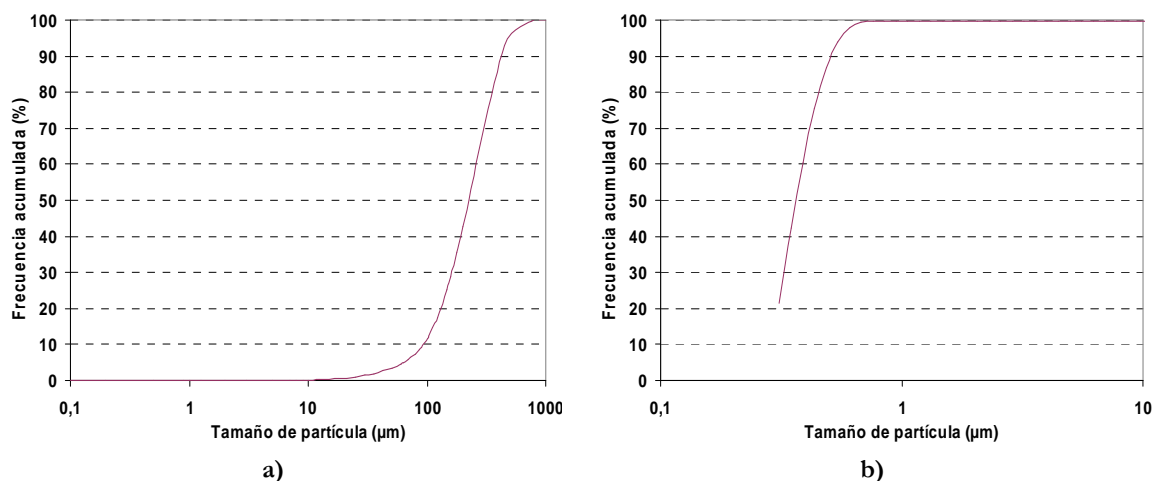


Figura 4.8.- Granulometría del polvo de ácido bórico comercial (a) y del polvo de boro (b).

El ácido bórico empleado es cristalino y su difractograma se muestra en la Figura 4.9 y se observa que los máximos de difracción son muy estrechos y bien definidos. Por otro lado, dada la naturaleza amorfa del boro, no se ha realizado DRX del mismo.

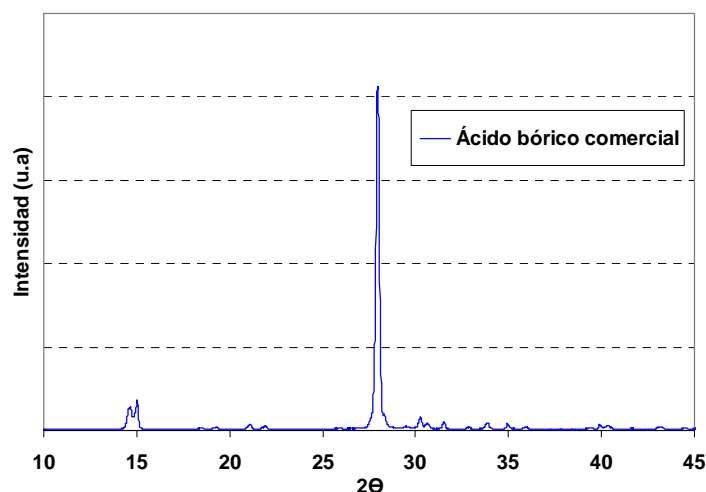


Figura 4.9.- Difractograma del ácido bórico comercial

4.2.2. PROCESO DE DOPADO DEL COQUE REGULAR C3.5

Una vez caracterizados los productos de partida, el siguiente paso ha consistido en la preparación de las mezclas del coque regular C3.5 con ácido bórico y con boro amorfo. La molienda se llevó a cabo en diferentes condiciones, empleando molienda de alta energía mediante un molino attritor Zoz a una velocidad de 700 rpm y un molino planetario Frisch de dos vasijas (Pulverisette-5) a una velocidad de 400 rpm. El proceso desde $t=0$ h hasta 40 h. Se ha monitorizado la evolución del proceso mediante diferentes técnicas de caracterización, con DRX, MEB, etc. a partir de la extracción de muestras a diferentes tiempos.

Primeramente, se ha pretendido dopar la estructura carbonosa del coque regular C3.5 con ácido bórico en dos proporciones diferentes, 10% y 25% en peso. Las condiciones de la molienda se detallan en la Figura 4.10.

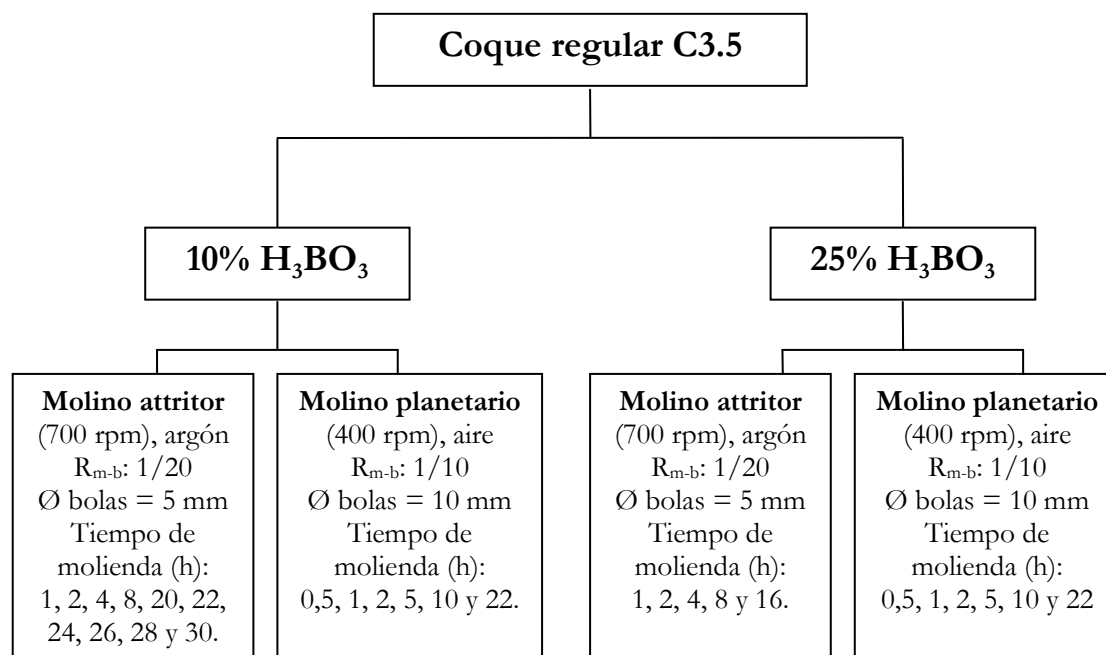


Figura 4.10.- Esquema de las condiciones de dopado del coque regular C3.5 con ácido bórico.

En segundo lugar se pretendió dopar la estructura carbonosa del coque regular C3.5 con boro amorfo en una proporción de un 25% en peso. Las condiciones de molienda se especifican en la Figura 4.11. Se puede observar que son diferentes para cada uno de los molinos debido a que posteriormente se compara la influencia de los equipos empleados en la molienda.

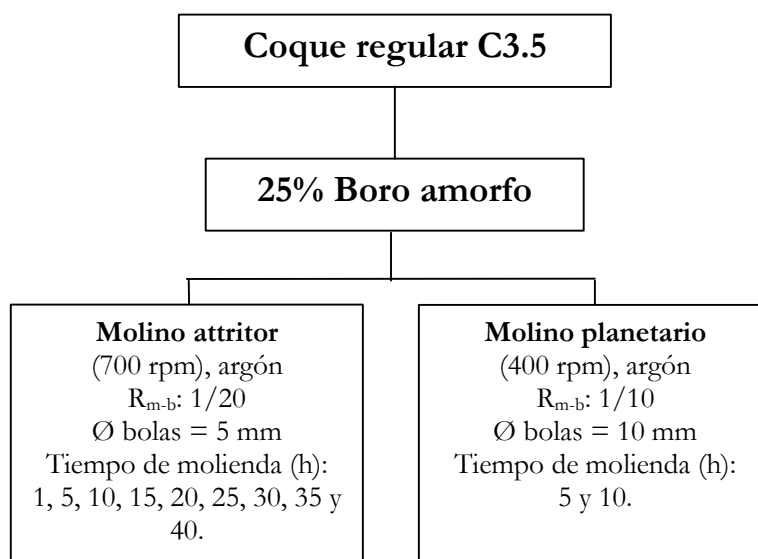


Figura 4.11.- Esquema de las condiciones de dopado del coque regular C3.5 con boro amorfo.

4.2.3. CARACTERIZACIÓN DEL COQUE REGULAR C3.5 DOPADO

El estudio del proceso de dopado del coque regular C3.5 ha sido monitorizado empleando diferentes técnicas que se detallan a continuación:

- a) **Estudio de la morfología mediante MEB.** Para el caso del coque regular C3.5 dopado no ha sido necesario una preparación previa de la muestra. El proceso ha sido depositar el material sobre un portamuestras de aluminio no siendo necesario recubrimiento de material conductor.
- b) **Difracción de Rayos X.** Se ha empleado un difractómetro automático X'Pert de Philips. El intervalo de recogida de datos ha sido $2\theta=10-75^\circ$ con un tamaño de paso goniométrico de 0,04 y con un tiempo de conteo de 1s.
- c) **Análisis termogravimétrico.** Ha sido evaluado el comportamiento térmico del polvo dopado teniendo en cuenta el reactivo de partida, el porcentaje y las horas de procesado. Se ha empleado una termobalanza Perkin Elmer Pyris 1 TGA la cual ha sido programada durante el calentamiento en el intervalo de temperatura de 50 °C a 900 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y empleando dos atmósferas diferentes, aire y nitrógeno.
- d) **Espectroscopía de emisión fotoeléctrica (XPS, X-Ray photoelectron spectroscopy):** Para caracterizar el material dopado con boro se ha empleado un equipo *ESCA Photoelectron Spectrometer JEOL JPS-9000MC* utilizando un filamento de MgK_α . En los espectros XPS aparece representada en ordenadas la intensidad y en el eje de abscisas la energía de enlace. La energía de enlace es característica de cada elemento, de su estado de oxidación como de su coordinación. Así, la energía de enlace de los niveles internos aumenta con el número atómico y disminuye con la densidad electrónica, es decir, cuanto mayor sea el estado de oxidación, mayor es la energía de enlace.
- e) **Caracterización electroquímica.** La caracterización electroquímica se ha llevado a cabo realizando un análisis potenciodinámico mediante voltamperometría cíclica con un potenciostato galvanostato multicanal Biologic MPG aplicando un gradiente de potencial de 0,1 mV/s en una ventana de 2 a 0 V *versus* Li/Li⁺. Los ensayos electroquímicos se han llevado a cabo en celdas herméticas tipo Swagelok (Figura 4.12)

de $0,5 \text{ cm}^2$ de área, utilizando como electrodo negativo litio metálico y como electrolito una disolución de LiPF_6 (hexafluorofosfato de litio) en EC (carbonato de etileno) y DMC (carbonato de dietilo). Previo a la caracterización electroquímica ha sido necesario medir la conductividad eléctrica de las muestras de coques dopados con boro para optimizar la composición del electrodo positivo para su posterior caracterización. Para ello se ha preparado una pastilla de 8 mm de diámetro por prensado uniaxial y se ha medido mediante espectroscopía de impedancia electroquímica la conductividad eléctrica. La muestra presenta una conductividad del orden de $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$, es decir es muy resistiva, por lo que se ha añadido negro de acetileno como material conductor. La composición de los electrodos positivos ha sido 79% de coque, 20% de negro acetileno (para aportar conductividad eléctrica) y 1% de un aglutinante PVDF (Fluoruro de polivinildeno) para conferirle estabilidad mecánica).

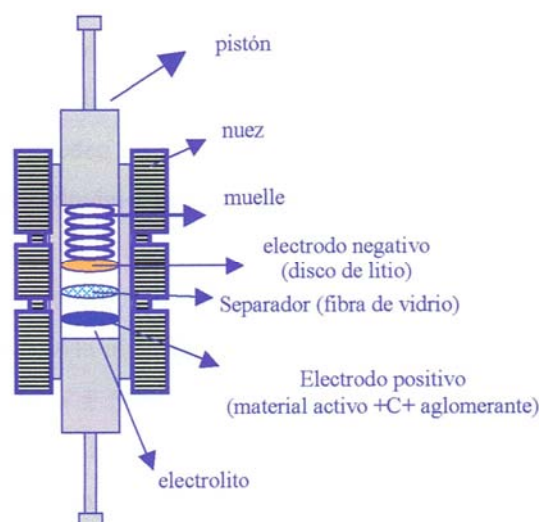


Figura 4.12.- Esquema de una celda tipo Swagelok.

El cuerpo de una célula Swagelok (Figura 4.12) consiste en un tubo de acero inoxidable cuyo diámetro interno (cuerpo) es de 15 mm, recubierto internamente con una película de plástico que evita el cortocircuito de la célula. Por un extremo del cuerpo se introduce un pistón de acero inoxidable que constituye el contacto del cátodo. Sobre este pistón se coloca la pastilla que contiene el material activo ejerciendo de electrodo positivo. Sobre el electrodo positivo se disponen dos discos de fibra de vidrio como separador entre el electrodo positivo y negativo que evita que la célula se pueda cortocircuitar. A continuación, se coloca un disco de litio y un disco de níquel empleado como colector de corriente y se añade el electrolito hasta empapar el separador y ambos

electrodos. Posteriormente, se coloca un muelle se presiona y se giran las tuercas. El montaje de la célula debe hacerse en una caja seca bajo una atmósfera de argón.

El ensayo galvanostático consiste en la carga-descarga de la celda galvánica mediante la aplicación de una intensidad de corriente conocida de valor constante, midiéndose la variación de voltaje producida en la celda. Considerando la cinética impuesta a la reacción electroquímica, se ha fijado la intensidad de corriente. La intensidad de corriente para la cinética se designa por C/t siendo t el tiempo en horas. Para la realización de estas medidas la intensidad de corriente ha sido $C/50$. Se ha aplicado un gradiente de potencial de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ en una ventana típica de material anódico carbonoso (p.e. grafito) de 2 a 0 V *vs.* Li/Li^+ .

Cada material de carbono muestra un curva de primera descarga característica⁶⁵ y diferente de las siguientes que muestran un aspecto más similar entre sí (Figura 4.13). A partir de las dos primeras descargas se puede definir un conjunto de parámetros como son: la pérdida de capacidad irreversible y la eficiencia de las dos primeras descargas. La pérdida de la capacidad inicial irreversible (Q_{irr}) se define como la diferencia entre las capacidades de la primera (Q_1) y de la segunda (Q_2) descarga. Es la capacidad no recuperable en ciclos posteriores asociada a la formación de la capa pasivante (*SEI*). La eficiencia (E_c) del ciclado es la relación de capacidades entre la segunda Q_2 y la primera descarga Q_1 .

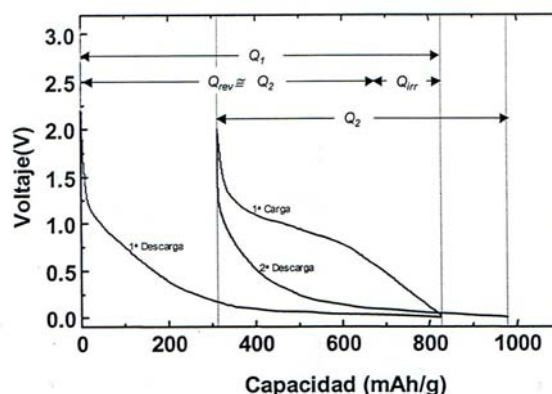


Figura 4.13.- Capacidad irreversible, reversible y eficiencia de las dos primeras descargas.

4.3. RESULTADOS DEL DOPADO CON ÁCIDO BÓRICO

4.3.1. MOLINO ATTRITOR

a) Difracción de Rayos X

En la Figura 4.14 se han representado los patrones de difracción de cada una de las muestras molidas en función del porcentaje de ácido bórico (H_3BO_3) intercalado al 10% (Figura 4.14 (a)) y al 25% (Figura 4.14 (b)). En el proceso de dopado utilizando un 10% de ácido bórico (Figura 4.14 (a)) se puede observar que incluso después de 30 h de molienda la intensidad del pico más intenso del ácido bórico que aparece a $2\theta=28^\circ$, no desaparece totalmente, mientras que en el proceso de dopado utilizando un 25% al cabo de 16 h desaparece el máximo de difracción más intenso del ácido bórico. Se observa que el proceso de molienda produce una disminución en la intensidad de los máximos de difracción del ácido bórico y del coque regular C3.5, al mismo tiempo que un ensanchamiento de los máximos a medida que transcurre la molienda.

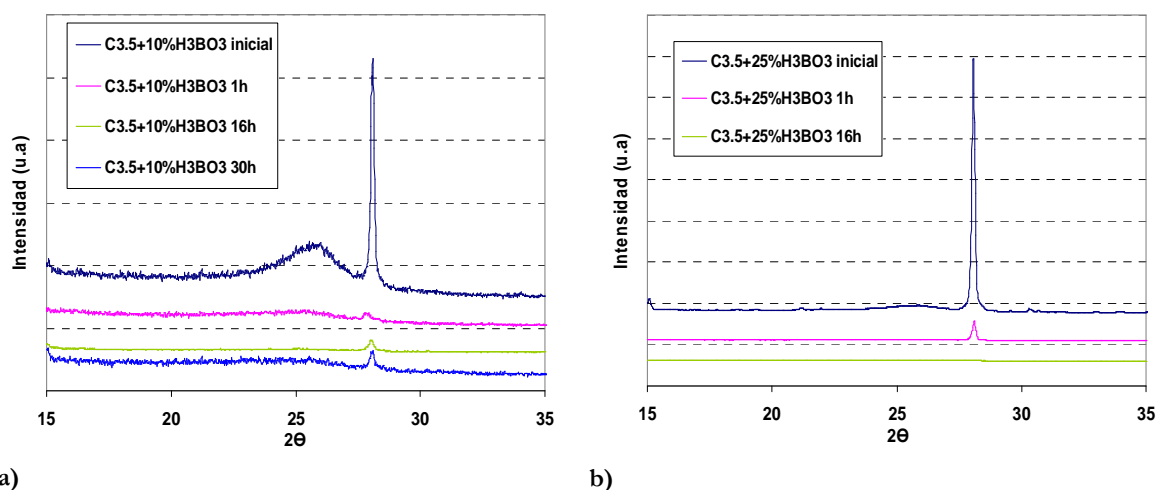


Figura 4.14.- Evolución de los patrones de difracción con el tiempo de molienda en el attritor de las muestras de coque regular C3.5+10% H_3BO_3 (a) y C3.5+25% H_3BO_3 (b).

b) Análisis termogravimétrico

Se ha evaluado el comportamiento térmico de las muestras carbonosas dopadas con diferente porcentaje en peso de ácido bórico (10% y 25%) obtenidas durante el proceso de molienda. Se ha utilizado dos atmósferas, una atmósfera rica en oxígeno (aire seco, Figura 4.15 (a) y Figura 4.16 (a)) y una atmósfera inerte (nitrógeno, Figura 4.15 (b) y Figura 4.16 (b)). Tanto en aire como en nitrógeno, para las muestras dopadas con 10% y 25% de ácido bórico, se puede observar claramente que, en el caso del reactivo ácido bórico inicial, se produce una fuerte pérdida de peso a bajas temperaturas (desde 80 a 150 $^\circ\text{C}$, aproximadamente). A temperaturas superiores a 150 $^\circ\text{C}$ no se observa ninguna otra pérdida de peso. En el caso de las muestras de

las mezclas de coque con ácido bórico se aprecia un comportamiento térmico diferente en atmósfera de aire según el tiempo de molienda (Figura 4.15 (b)). En la muestra con ácido bórico molida 2 h se produce una pequeña pérdida de peso a temperaturas entre 80 y 150 °C. A temperaturas intermedias entre 450 y 550 °C se observa una pérdida gradual de peso. Para tiempos mayores de molienda (24 h), la pérdida de peso a bajas temperaturas es más gradual. En el caso del análisis térmico realizado en atmósfera de nitrógeno (Figura 4.15 (b)), el comportamiento observado es similar al observado en la atmósfera de aire. No obstante, en las muestras molidas las pérdidas de peso son menores en todo el intervalo de temperaturas analizado.

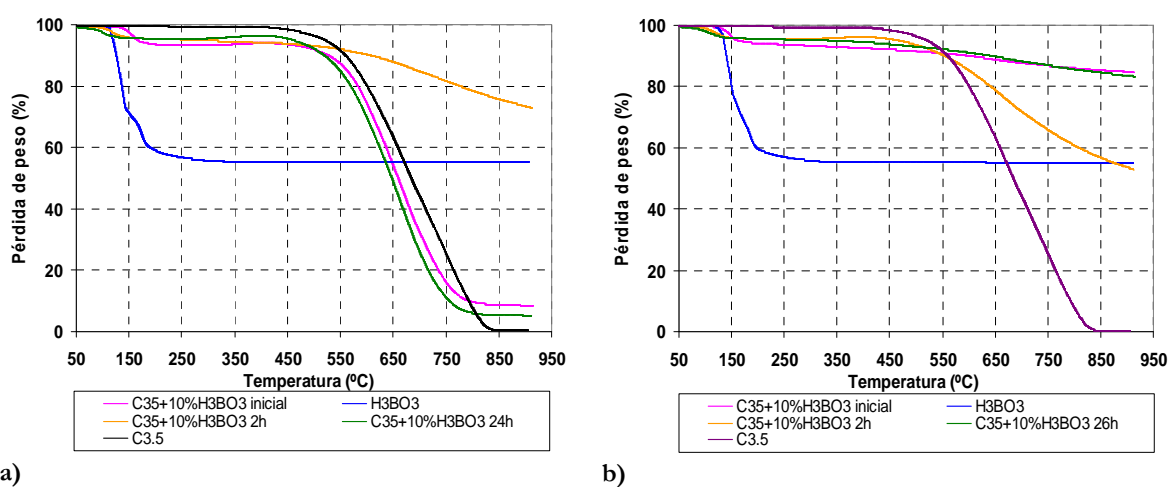
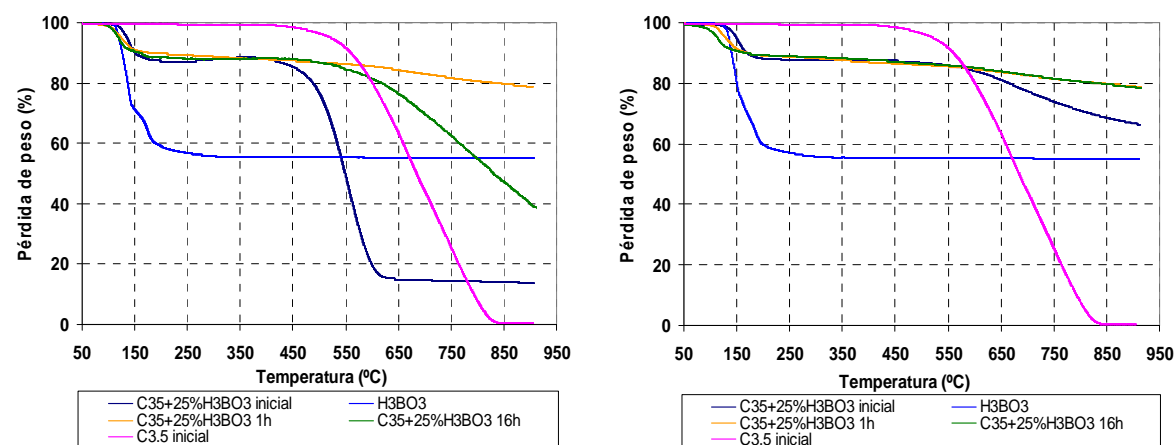


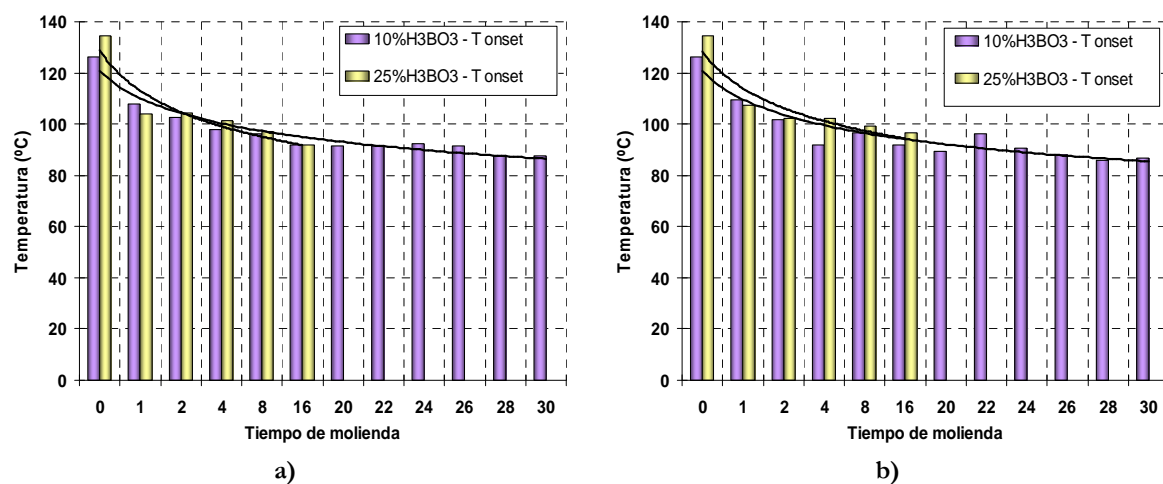
Figura 4.15.- Evolución de comportamiento térmico en aire del coque regular C3.5 con un 10% de H_3BO_3 en aire (a) y en nitrógeno (b) a diferentes tiempos de molienda.

Los resultados de los análisis térmicos de las muestras molidas con coque regular C3.5 con un 25% de ácido bórico se muestran en la Figura 4.16 (a). Se observa que en las muestras con ácido bórico molidas a bajos tiempos de molienda (menos de 10 h) se produce una pérdida de peso brusca inicial en el intervalo de temperatura 80-150 °C. Este comportamiento es similar al observado en las muestras con contenido inferior de ácido bórico (10%). A temperaturas intermedias entre 450 y 550 °C se observa una ligera pérdida de peso obteniéndose un residuo sólido final del 80% en peso, es decir, no se ha producido descomposición del coque. Para tiempos mayores de molienda (16 h) se observa que la pérdida de peso vuelve a ser más gradual. Cuando se realizan los análisis térmicos en nitrógeno, Figura 4.16 (b), el comportamiento es muy similar para 1 y 16 horas de molienda, llegando a un residuo sólido final del 80%.



a) b) **Figura 4.16.-** Evolución de comportamiento térmico en aire del coque regular C3.5 con un 25% de H_3BO_3 en aire (a) y en nitrógeno (b) a diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 4.17 se muestran las temperaturas de inicio de descomposición de las muestras molidas de coque regular C3.5 con un 10% y 25% de ácido bórico. Se puede observar para ambos casos que la temperatura del *onset* va disminuyendo con el aumento del tiempo de molienda. Además, empleando tanto una atmósfera oxidante (aire) como una atmósfera inerte (nitrógeno) para realizar el análisis térmico no existen diferencias significativas, solamente que las temperaturas de inicio de descomposición son ligeramente inferiores cuando el análisis térmico de las muestras se ha realizado en atmósfera inerte de nitrógeno.



a) b) **Figura 4.17.-** Temperatura del *onset* de las muestras de coque regular C3.5 con un 10% y un 25% de H_3BO_3 en aire (a) y en nitrógeno (b) a diferentes tiempos de molienda en molino attritor.

En el difractograma realizado al residuo correspondiente a la muestra molida de coque regular C3.5 con un 10% de ácido bórico durante 30 h después del análisis térmico (Figura 4.18), se observan las reflexiones correspondientes a la fase cristalina B_2O_3 (Ficha JCPDS 06-06297) superpuestas a la matriz carbonosa. Las señales más intensas y apreciables del B_2O_3 aparecen para los ángulos de 27,9 y 40,2. En el residuo de la muestra después del análisis térmico

realizado en una atmósfera de nitrógeno, se observa un residuo menos cristalino. A partir de los picos de difracción de la muestra se pueden asignar a la presencia de la fase B_2O_3 . Dada la poca cristalinidad y la escasa cantidad de muestra que se haya podido formar por debajo del límite de detección del equipo, no se ha podido identificar la presencia de nitruros de boro cristalinos y apenas se pueden distinguir los máximos de difracción de las nuevas fases respecto a la línea base.

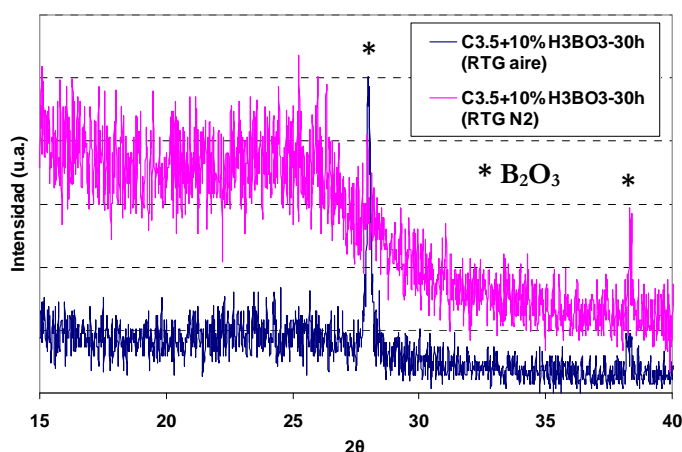


Figura 4.18.- Difractograma de los residuos de los termogramas en aire y nitrógeno de las muestras de coque regular C3.5+10% H_3BO_3 molidas 30 h.

4.3.2. MOLINO PLANETARIO

a) Difracción de Rayos X

A continuación, en la Figura 4.19 se muestran los resultados correspondientes mediante DRX de las muestras molidas de coque regular C3.5+10% H_3BO_3 en molino planetario durante 2 y 4 h. Se observa que el proceso de molienda hace que la intensidad del pico del ácido bórico disminuya además, del ensanchamiento de los máximos de difracción.

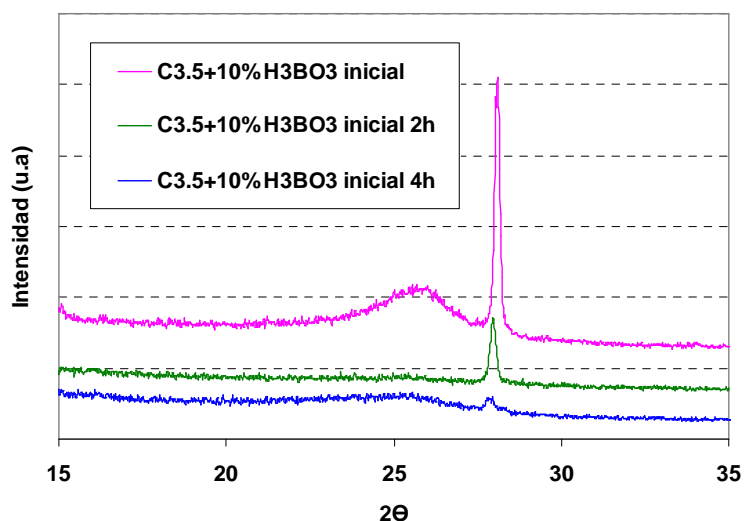


Figura 4.19.- Evolución de los patrones de difracción de las muestras de coque regular C3.5+10% H_3BO_3 molidas a diferentes tiempos en molino planetario.

b) Análisis termogravimétrico

En la Figura 4.20 se muestra la evolución de las termogravimetrías en atmósfera de aire de las muestras de coque regular C3.5 molido con un porcentaje en peso del 10% y del 25% de ácido bórico. En la Figura 4.20 (a) se observa cómo el comportamiento de la mezcla inicial del coque regular C3.5 con un 10% de ácido bórico presenta un comportamiento de acuerdo con los constituyentes de la mezcla. Existe una pérdida de peso inicial a 140 °C y una segunda pérdida de peso en torno a 505 °C. En las muestras molidas se observa la pérdida de peso a bajas temperaturas correspondiente a la descomposición del ácido bórico y una segunda correspondiente al inicio de la descomposición del coque, la cual se inicia a temperaturas menores según aumenta el tiempo de molienda al que ha sido sometida la mezcla. En la Figura 4.20 (b) se observa un comportamiento similar al de las muestras con un 10% de ácido bórico. En la muestra inicial y en las muestras molidas a bajos tiempos de molienda (menores de 10 h) se observan dos pérdidas de peso, una a bajas temperaturas (~ 138 °C) y otra a una temperatura superior (~ 500 °C) que se corresponden con el inicio de la descomposición del ácido bórico y del material carbonoso, respectivamente. En las muestras molidas a tiempos de molienda superiores a las 10 h no se observa la pérdida de peso correspondiente a la descomposición del ácido bórico, lo cual podría indicar que el proceso de molienda favorece la reacción de intercalación.

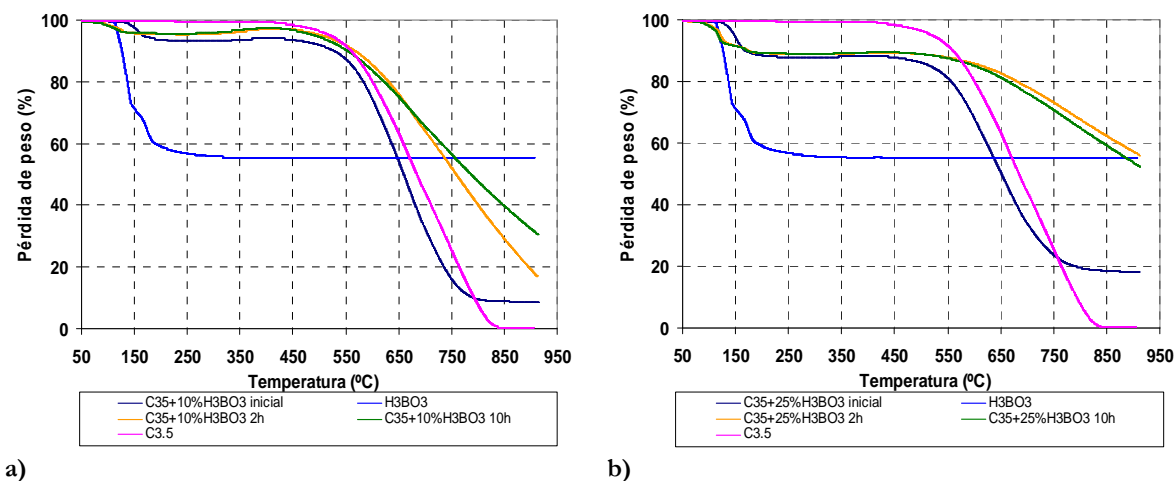


Figura 4.20.- Evolución de comportamiento térmico en aire del coque regular C3.5 con un 10% (a) y un 25% (b) de H_3BO_3 en aire a diferentes tiempos de molienda en molino planetario.

En la Figura 4.21 y Figura 4.22 se muestran las temperaturas de inicio de descomposición (*onset*) del ácido bórico y del material carbonoso para cada una de las mezclas con diferente porcentaje de ácido bórico molidas en las mismas condiciones. Se observa que para ambos casos la temperatura de inicio de descomposición va disminuyendo a lo largo de la molienda. En la Figura 4.21 se observa una disminución gradual en la temperatura de inicio de

descomposición con el tiempo de molienda, independientemente del porcentaje de ácido bórico añadido.

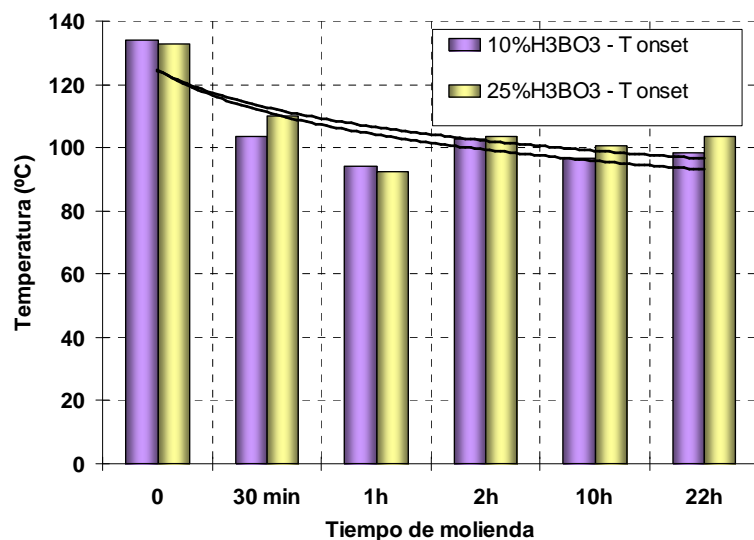


Figura 4.21.- Evolución de la temperatura de inicio de descomposición del ácido bórico en las mezclas de coque regular C3.5 con un 10% y un 25% de H_3BO_3 en aire a diferentes tiempos de molienda en molino planetario.

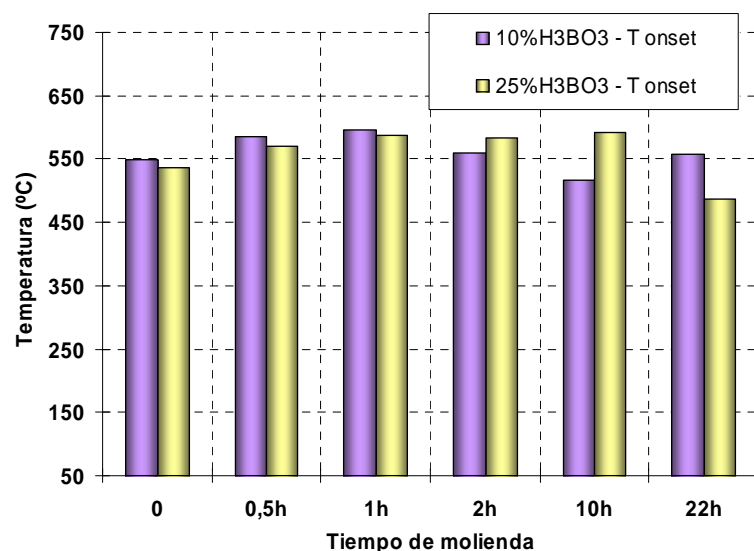


Figura 4.22.- Temperatura *onset* de descomposición del material carbonoso en las mezclas de coque regular C3.5 con un 10% y un 25% de H_3BO_3 en aire a diferentes tiempos de molienda en molino planetario.

4.4. RESULTADOS DEL DOPADO CON BORO

4.4.1. MOLINO ATTRITOR

a) Morfología mediante MEB

En la Figura 4.23 se muestran las micrografías obtenidas mediante MEB correspondientes a las muestras molidas de coque regular C3.5 con un 25% de boro a diferentes tiempos de molienda. Independientemente del tiempo de molienda, la morfología de las partículas tiene una apariencia redondeada cuyo tamaño de partícula es inferior a $10\ \mu m$ decreciendo con el

tiempo de molienda. Debido a que no hay evidencias de cambios significativos como consecuencia del proceso de molienda en cuanto a la morfología de las partículas, se muestran las micrografías para los tiempos de molienda de 5, 10, 20 y 40 h (Figura 4.23).

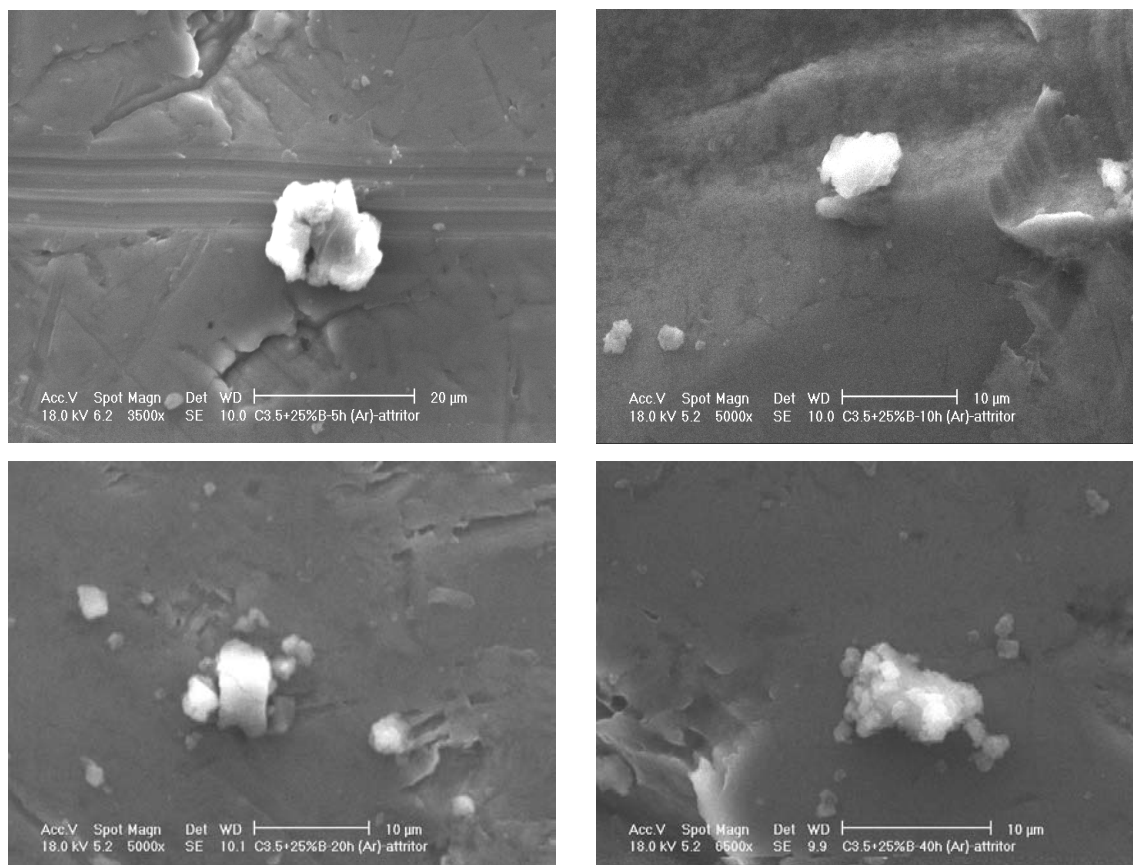


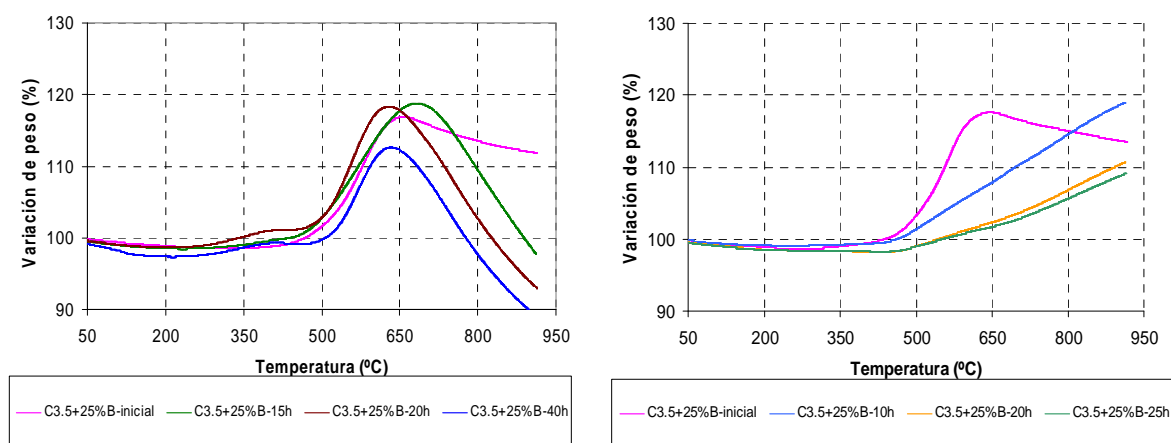
Figura 4.23.- Evolución morfológica de las muestras de coque regular C3.5 con un 25% de boro con el tiempo de molienda (5, 10, 20 y 40 h).

En las micrografías correspondientes a las muestras molidas para tiempos superiores a 15 h, se puede observar la presencia de planos de exfoliación y de fragmentos de otras partículas adheridos superficialmente a la partícula.

b) Análisis termogravimétrico

Las muestras de coque regular C3.5 con un 25% de boro molidas a diferentes tiempos han sido caracterizadas mediante análisis térmico. El comportamiento térmico observado en las muestras analizadas en atmósfera oxidante (Figura 4.24 (a)) muestra una ganancia inicial de peso entre 500 y 700 °C, y a partir de esas temperaturas ocurre una pérdida brusca y continua de peso hasta la temperatura máxima de ensayo de 900 °C. En el caso de las termogravimetrías realizadas en atmósfera inerte (Figura 4.24 (b)) el comportamiento es diferente. Se observa que para las muestras 1, 15 y 40 h, las muestras son estables hasta los

375 °C. A partir de 375 °C, la muestra experimenta una ganancia de peso, hasta alcanzar los 650 °C en todas las muestras molidas, a excepción de la muestra inicial sin moler. La ganancia de peso está relacionada con el tiempo de molienda de la muestra determinándose para la muestra de 1, 15 y 40 h una ganancia de peso del 15%, 20 % y 28%, respectivamente, a partir de 475 °C y hasta la temperatura máxima del equipo (925 °C).



a) **Figura 4.24.-** Evolución del comportamiento térmico del coque regular C3.5 con un 25% de boro a diferentes tiempos de molienda en aire (a) y en nitrógeno (b).

A partir del análisis térmico realizado en las muestras de coque regular C3.5 con un 25% de boro, se ha determinado la temperatura de inicio de ganancia de peso en el intervalo de temperaturas de 400 a 550 °C. En la Figura 4.25 se presentan las temperaturas del *onset* en aire y nitrógeno correspondientes a las muestras molidas a diferentes tiempos en attritor de coque regular C3.5 con un 25% de boro. El comportamiento observado para las dos atmósferas, muestra un aumento de la temperatura con el tiempo de molienda.

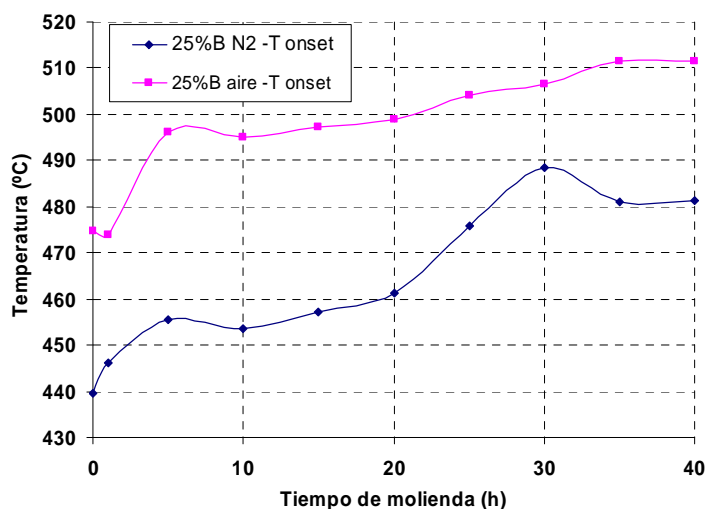


Figura 4.25.- Evolución de comportamiento térmico en aire y nitrógeno del coque regular C3.5 con un 25% de boro a diferentes tiempos de molienda.

Se han analizado mediante DRX los residuos obtenidos después del análisis térmico realizados en atmósfera de aire de las muestras del coque regular C3.5 con un 25% de boro molidas a 5, 15, 30 y 40 h de molienda. Los patrones de difracción de las muestras se muestran en la Figura 4.26. Los máximos de difracción se corresponden con la fase cristalina B_2O_3 .

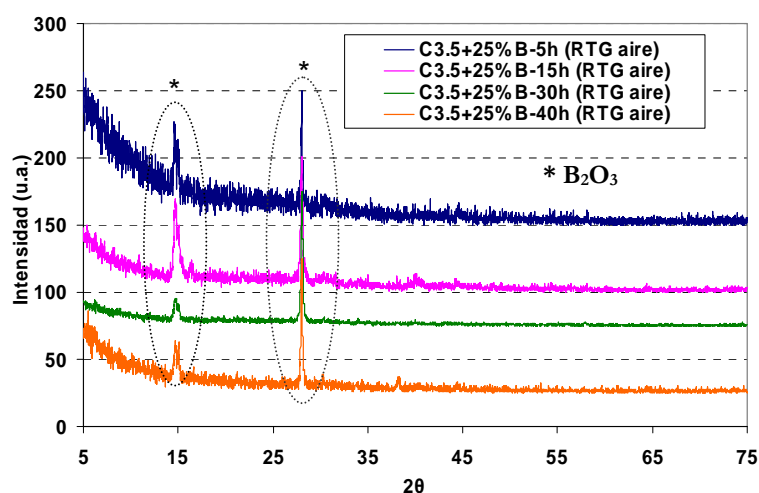


Figura 4.26.- Evolución de los patrones de difracción de los residuos correspondientes a los termogramas del coque regular C3.5 con un 25% de boro a diferentes tiempos de molienda (5, 15, 30, 40 h) en aire.

c) Análisis mediante XPS

Con el objetivo de poder conocer los posibles compuestos formados durante el proceso de molienda, se han realizado análisis mediante espectroscopía de emisión fotoeléctrica (XPS). Se ha seleccionado la muestra correspondiente a la mezcla de coque regular C3.5+25%B molida durante 15 h. En la Figura 4.27 se muestran todos los espectros de XPS en los que se representan los máximos de energía emitida, la cual está relacionada con el tipo de enlace entre elementos atómicos frente a la energía emitida, siendo esta última característica de cada elemento, de su estado de oxidación y de su coordinación.

En el espectro correspondiente a la Figura 4.27 (a) se puede observar un único máximo (164 eV). En el rango de energías comprendidas entre 184 y 196 eV (Figura 4.27 (b)) aparecen dos máximos. En el caso del espectro obtenido en el intervalo de energías comprendido entre 280 y 290 eV (Figura 4.27 (c)) se observa un máximo próximo a 284 eV. En el caso del espectro obtenido en el intervalo de energías entre 530 y 540 eV (Figura 4.27 (d)), se puede observar un único máximo.

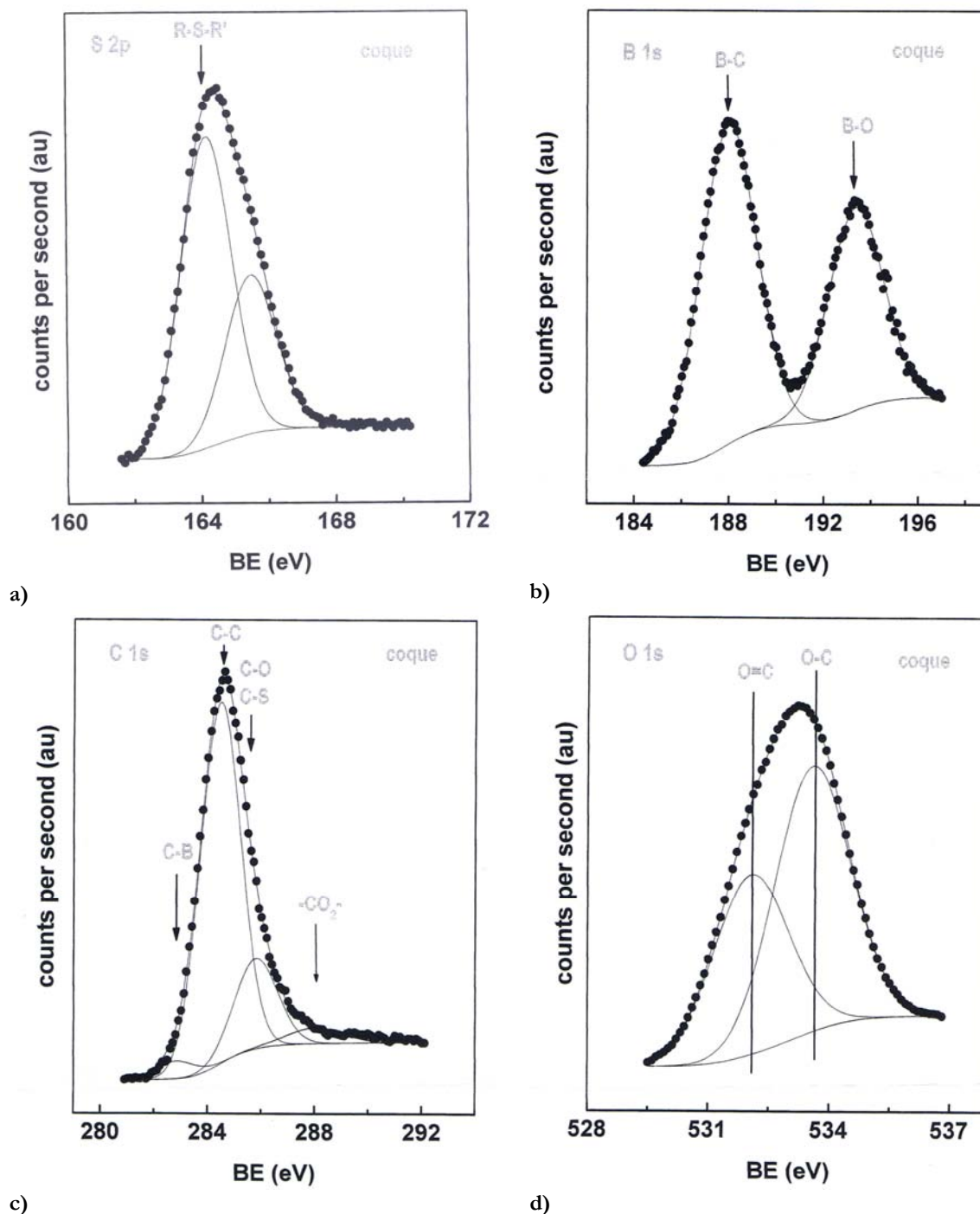


Figura 4.27.- XPS de la muestra de coque regular C3.5 con un 25% de boro molida durante 15 h.

En la Tabla IV.2 se muestran las energías de enlace de cada enlace que se ha formado mediante el proceso de aleación mecánica de alta energía. También se indican cada una de las relaciones atómicas correspondientes a la muestra C3.5 + 25%B molida durante 15 h.

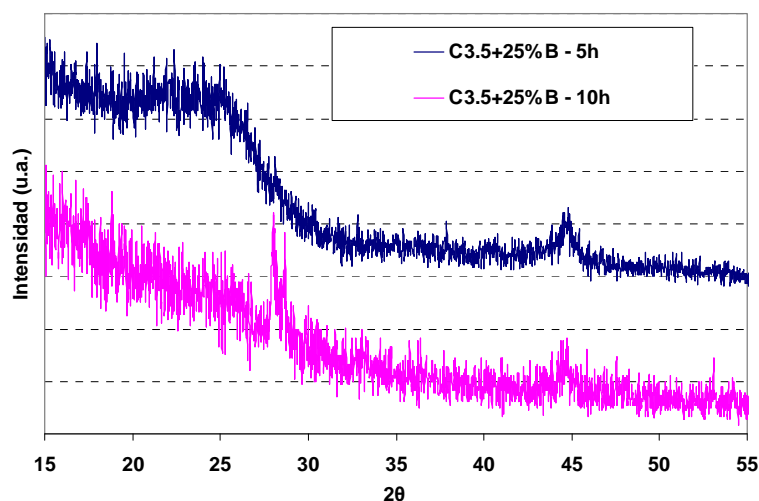
Tabla IV.2.- Energías de enlace (eV) y relaciones atómicas de la muestra de coque regular C3.5 con un 25% de boro molida durante 15 h.

B 1s	C 1s	O 1s	S 2p	B/C at.	O/C at.	S/C at.
	282,8 (3) C-B					
188,0 (61) B-C	284,6 (74) C-C	532,1 (40) O=C	164,1 R-S-R'	0,057	0,044	0,0057
193,3 (39) B-O	285,9 (19) C-O, C-S	533,6 (60) O-C				
	288,1 (4) CO ₂					

4.4.2. MOLINO PLANETARIO

a) Difracción de rayos X

Las muestras molidas durante todo el proceso de molienda han sido caracterizadas mediante DRX. Se puede observar que según avanza el proceso de molienda, se consigue una mayor amorfización de las muestras como se ha descrito para muestras similares.

**Figura 4.28.-** Evolución de los patrones de difracción de los muestras de C3.5+25%B molidas durante 5 y 10 h en molino planetario.

b) Análisis termogravimétrico

En la Figura 4.29 se muestra la evolución de los termogramas de las muestras correspondientes al coque regular C3.5 con un 25% de boro molidas 5 y 10 h en molino planetario. Se observa que para las condiciones del experimento en atmósfera de oxígeno (Figura 4.29 (a)) se produce una ganancia de peso en las horas de molienda, 5 y 10 h. Sin embargo, cuando se trata de una atmósfera inerte, nitrógeno, los experimentos del análisis térmico que se muestran en la Figura 4.29 (b) presentan un comportamiento de acuerdo a la

naturaleza de la atmósfera presentando una subida más progresiva sin tener un descenso acusado de pérdida de peso con la temperatura.

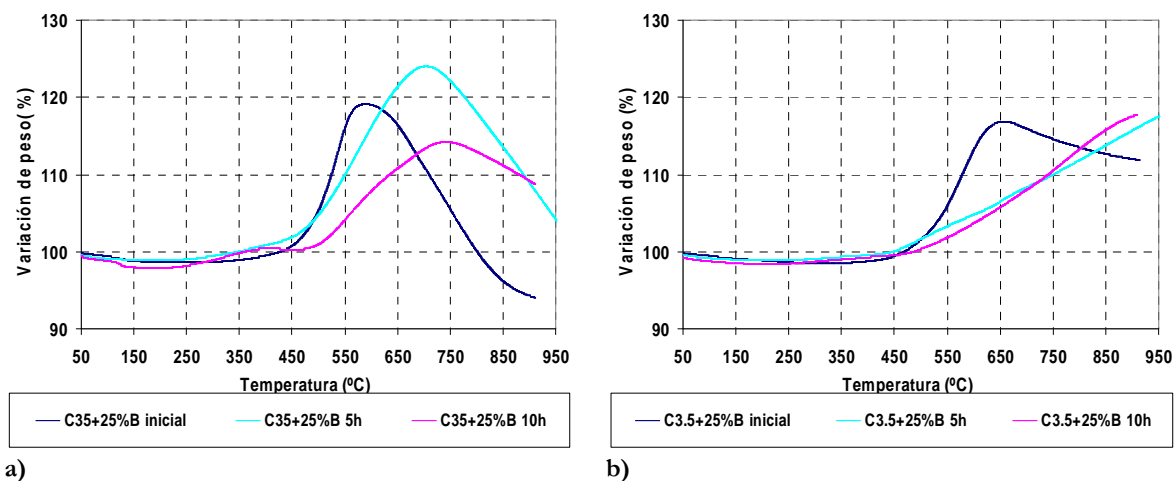


Figura 4.29.- Evolución del comportamiento térmico de las muestras de coque regular C3.5+ 25%B molidas 5 y 10 h de molienda en aire (a) y en nitrógeno (b) en molino planetario.

En la Figura 4.30 se han representado las temperaturas *onset* de los análisis térmicos realizados en aire y en nitrógeno. Se puede observar que los experimentos en aire muestran unas temperaturas mayores de descomposición respecto a la atmósfera inerte de nitrógeno.

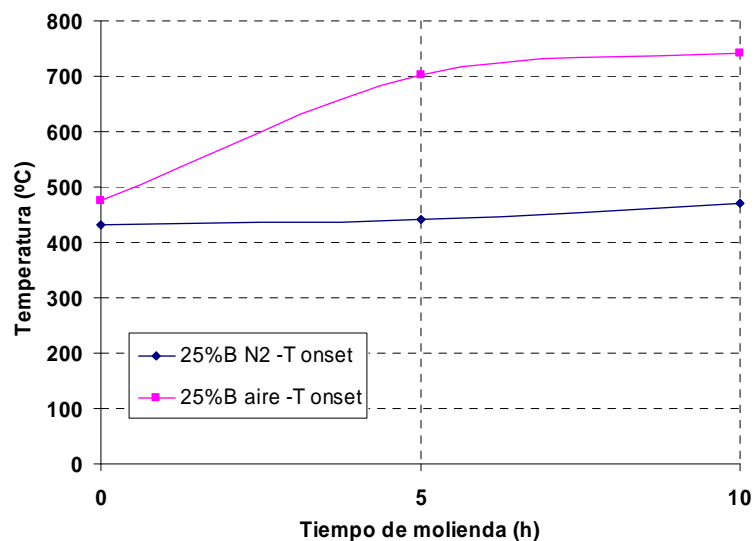


Figura 4.30.- Temperaturas de *onset* de las muestras molidas de coque regular C3.5 con un 25% de boro durante 5 y 10 h en molino planetario.

4.4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COQUES DE PETRÓLEO

Las muestras seleccionadas para estudiar el comportamiento electroquímico fueron las siguientes:

- Coque regular C3.5 sin moler.
- C3.5+ 25%B molida 1 h en attritor.
- C3.5+ 25%B molida 20 h en attritor.

El estudio electroquímico realizado se ha llevado a cabo mediante voltametrías cíclicas y en ciclos de oxidación/reducción que se corresponden con etapas de carga/descarga a una intensidad constante para analizar la capacidad específica de almacenamiento de carga en baterías de ión litio. Las condiciones aplicadas han sido las mismas para todas las muestras siendo: gradiente de potencial de $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, aplicado desde 4,0 V a 0 V (ambos vs Li/Li^+), que son condiciones típicas para un material anódico carbonoso. Esta misma ventana de potencial es la empleada para el ciclado galvanostático de otras dos celdas a baja intensidad (8 mA/g), correspondería a C/40 de un grafito comercial).

En la Tabla IV.3 se muestran los valores correspondientes al potencial a circuito abierto inicial observado para las tres celdas procedentes de las tres muestras seleccionadas (C3.5 inicial, C3.5+25%B 1 h y C3.5+25%B 20 h). Se observa que para la muestra de coque regular C3.5 sin moler y para la muestra de coque regular C3.5 con 25%B molida durante 20 h, el potencial observa a circuito abierto, es ligeramente superior al de la muestra de coque regular C3.5 con un 25% de boro molida durante 1 h.

Tabla IV.3.- Potencial a circuito abierto inicial observado para cada una de las celdas.

Muestras	C3.5	C3.5 + 25%B 1 h	C3.5 + 25%B 20 h
Potencial a circuito abierto (V)	3,05	2,8	3,05

Como se ha hecho en el Capítulo II y III de esta memoria, se ha elegido el grafito como material de referencia para hacer un estudio comparativo de las propiedades evaluadas. Los valores resultantes mostrados en la Tabla IV.3 son muy similares al valor teórico para celdas de grafito sin emplear negro de acetileno (Figura 4.31). El primer ciclo galvanostático y una voltamperometría cíclica de un electrodo preparado a partir de grafito comercial se muestra en la Figura 4.31.

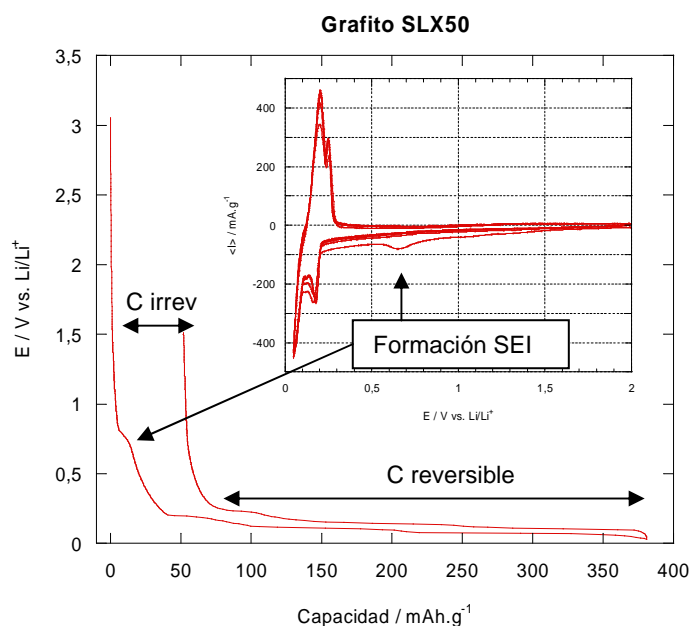
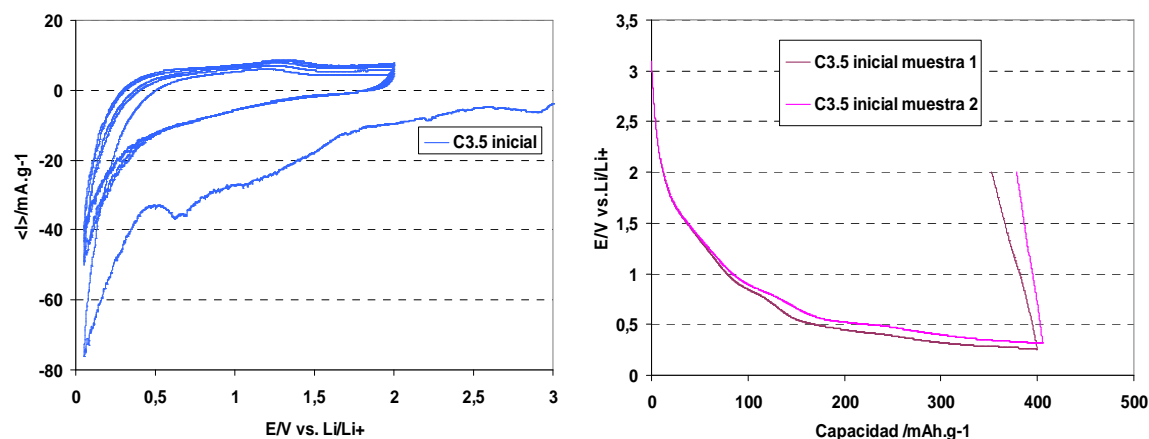


Figura 4.31.- Primer ciclo de carga/descarga de un electrodo de grafito comercial Timbal SLX50. *Inset:* Voltamperometría cíclica a $0,1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Tanto para el caso de las muestras de coque regular C3.5 sin moler, como para las muestras molidas de coque regular C3.5 con un 25% de boro durante 1 y 20 h, el comportamiento potenciodinámico y el primer ciclo galvanostático para cada muestra se ha representado en la Figura 4.32, Figura 4.33 y Figura 4.34.

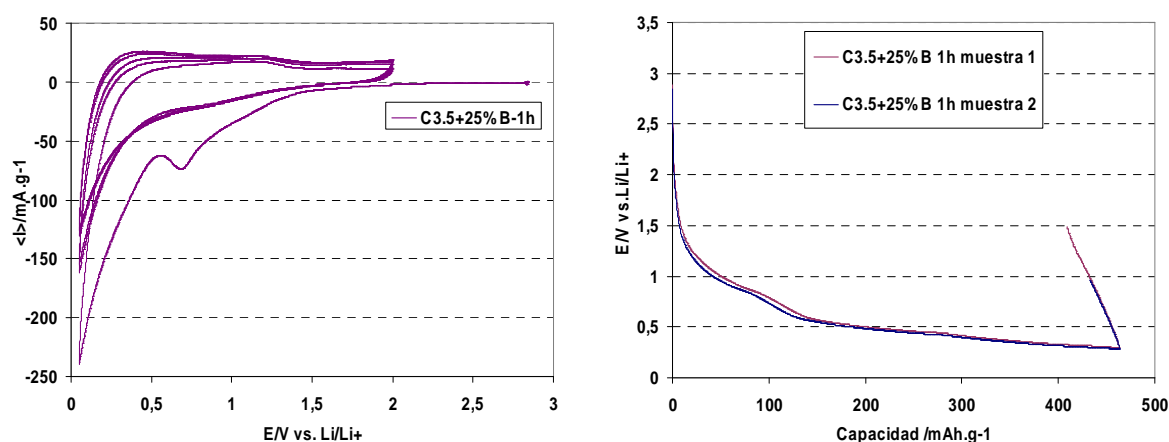
La curva de intensidad frente a voltaje, registrada por el método potencioestático (Figura 4.32 (a), Figura 4.33 (a) y Figura 4.34 (a)) muestra una gran similitud entre cada una de las gráficas, independientemente del compuesto y de las horas de molienda. Estas voltametrías sólo muestran un pico a $0,65 \text{ V}$ en la primera reducción. En los ciclos posteriores se observa un comportamiento muy similar en los procesos sucesivos de reducción y oxidación a los que se somete la muestra.

Las curvas galvanostáticas para la muestra de coque regular C3.5 sin moler (Figura 4.32 (b)) muestran una capacidad en la primera descarga de $402 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (Tabla IV.4). En la segunda descarga se obtiene también un valor de $402 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, sin embargo en la tercera descarga, la capacidad disminuye hasta $291 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. La retención de la capacidad es mala debido a esta disminución en el tercer ciclo.



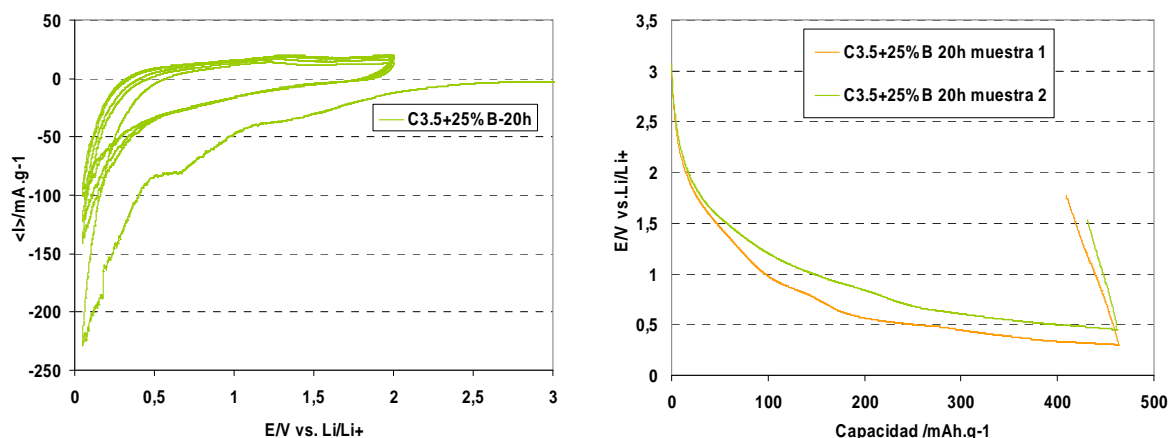
a) b)
Figura 4.32.- Voltamperometrías cíclicas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ vs Li/Li^+ (a) y (b) primer ciclo galvanostático a 8 mA/g de dos celdas de la muestra correspondiente al coque regular C3.5 sin moler.

Para el caso de la muestra de coque regular C3.5+25%B molida durante 1 h las curvas galvanostáticas (Figura 4.33 (b)) muestran una capacidad para cada una de las tres descargas de $463,2 \text{ mAh g}^{-1}$ (Tabla IV.4). La retención de la capacidad es mejor que para el caso de la muestra de coque regular C3.5 sin moler debido al mantenimiento de la capacidad de carga durante las tres descargas.



a) b)
Figura 4.33.- Voltamperometrías cíclicas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ vs Li/Li^+ (a) y (b) primer ciclo galvanostático a 8 mA/g de dos celdas de la muestra de coque regular C3.5+25%B molida 1 h.

Las curvas galvanostáticas correspondientes a la muestra de coque regular C3.5+25%B molida durante 20 h (Figura 4.34 (b)) muestran unos valores similares para los tres ciclos de descarga (462 mAh g^{-1}) y algo menores a los obtenidos para la muestra de coque regular C3.5+25%B molida durante 1 h.



a) b)
Figura 4.34.- Voltamperometrías cíclicas a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ vs Li/Li^+ (a) y (b) primer ciclo galvanostático a 8 mA/g de dos celdas de la muestra de coque regular C3.5+25%B molida 20 h.

La tendencia de las tres muestras estudiadas en cuanto a su comportamiento electroquímico es la irreversibilidad (diferencia entre capacidad de carga y descarga) que se reduce con el ciclado a medida que la capacidad de descarga disminuye y la de carga aumenta tal y como queda reflejado en la Tabla IV.4.

Tabla IV.4.- Capacidad específica en carga y descarga a partir de las medidas voltamperométricas (CV) y galvanostáticas (G).

Muestra	Nº ciclo	CV Descarga (mAh g ⁻¹)	CV Carga (mAh g ⁻¹)	G Descarga (mAh g ⁻¹)	G Carga (mAh g ⁻¹)
C3.5	1	199	18	402(4)*	39(11)
	2	63	24	402(4)*	111(6)
	3	61	28	291(98)	135(32)
	4	54	31		
C3.5+25%B (1 h)	1	342	58	463,2(2)*	73,7(7)
	2	163	78	463,2(2)*	182(4)
	3	159	91	463,2(2)*	263(4)
	4	144	99		
C3.5+25%B (20 h)	1	446	41	462(1)*	53(13)
	2	282	55	462(1)*	151(36)
	3	167	66	462(1)*	225(65)
	4	147	71		

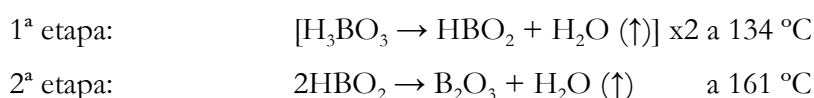
* La descarga se corta sin llegar al potencial mínimo establecido, debido al límite máximo de medida, 50 horas (10 horas más de las esperadas). Para un estudio más completo de la intercalación de litio se eliminará el límite de tiempo para alcanzar el potencial cero.

4.5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.5.1. DOPADO CON ÁCIDO BÓRICO

El seguimiento del proceso de dopado del coque regular con un 10% de ácido bórico (Figura 4.14 (a)) mediante la evolución de los patrones de difracción de las muestras molidas demuestran que en el proceso de dopado el pico más intenso del ácido bórico ($2\theta=28^\circ$) no desaparece totalmente lo cual implica que no se alcanza la amorfización total del agente dopante. Sin embargo, el coque regular C3.5 sí que se amorfiza totalmente, como era de esperar dado el comportamiento del coque durante la molienda y ya se ha visto en el Capítulo II. Al emplear otro tipo de molino, en este caso molino planetario, la evolución de los patrones de difracción (Figura 4.19) también demuestra que se va produciendo una amorfización del material, aunque a las 4 h aún no ha desaparecido por completo dicho pico. Es decir, el pico correspondiente al ácido bórico no se amorfiza cuando se añade un 10%. Pero cuando el contenido de ácido bórico es mayor (25%), sí que se produce la amorfización total del ácido bórico (Figura 4.14 (b)), posiblemente debido a mecanismos cinéticos implicados en la reacción de amorfización como consecuencia del proceso de molienda..

En cuanto al comportamiento térmico, tanto en aire como en nitrógeno se puede observar claramente que en el caso del reactivo ácido bórico inicial, se produce una fuerte pérdida de peso al principio del experimento (Figura 4.15, Figura 4.16 y Figura 4.20) en un rango de temperaturas desde 80 a 150 °C, aproximadamente. Esta pérdida de peso es debida a la pérdida de tres moléculas de agua, quedando un residuo final del 55% en peso. Teóricamente, por cada 100 g de ácido bórico añadidos se obtienen 56,3 g de B_2O_3 , eliminándose el resto en forma de agua. En la bibliografía aparecen datos que indican que durante el calentamiento del ácido bórico se producen dos pérdidas de peso importantes, una a 134 °C y otra a 161 °C⁶⁶. Estas pérdidas se relacionan con la pérdida de las moléculas de agua del ácido bórico, en dos etapas⁶⁷, según las siguientes reacciones:



Estas dos etapas se observan claramente en el termograma correspondiente al ácido bórico (Figura 4.15, Figura 4.16 y Figura 4.20). El ácido bórico se transforma en ácido metabórico (HBO_2) y éste, al perder otra molécula de agua se convierte en óxido de boro. El óxido de boro (B_2O_3) no tiene un punto de fusión definido, sino que experimenta un continuo

reblandecimiento y funde en el intervalo de temperaturas de 300- 700 °C⁶⁸. Para este caso en concreto, la fusión total tiene lugar a 673 °C (dato obtenido a partir de DTA⁶⁶).

En la muestra de coque regular C3.5 con 10% de ácido bórico molida (Figura 4.15 (a)) se produce una pequeña pérdida de peso a las mismas temperaturas, entre 80 y 150 °C, correspondiente a la pérdida de moléculas de agua del ácido bórico sin reaccionar y/o sin intercalar. Esta pérdida inicial corresponde a la cantidad de ácido bórico libre. Se puede observar una ligera diferencia con el tiempo de molienda. El material molido durante tiempos largos (24 h) muestra menos pérdidas que las muestras molidas a bajos tiempos. Esto puede estar relacionado con el hecho de que parte del ácido bórico, u otro compuesto borado, se haya intercalado en el coque regular C3.5. Esto apenas se observa para las muestras con un 25% de ácido bórico (Figura 4.16 (a)), indicando que la cantidad que ha podido intercalar es pequeña al comparar con las muestras de ácido bórico. Después del tratamiento térmico a baja temperatura, la pérdida en masa es además, proporcional al ácido bórico de partida: del orden del 5,5% (para el 10% de ácido bórico, Figura 4.15 (a)) y del orden del 13% (para el 25% de ácido bórico, Figura 4.16 (b)).

Otro fenómeno que se observa es la activación del material con la molienda. Eso se puede observar claramente en la Figura 4.17 (a), que muestra como la temperatura de *onset* de descomposición del ácido bórico disminuye con el tiempo de molienda. A temperaturas intermedias entre 450 y 550 °C se observa una pérdida gradual de peso debido a la propia descomposición de la matriz carbonosa. Este fenómeno también era de esperar, tal y como se ha visto en el Capítulo II de esta memoria.

Cuando se estudia el comportamiento térmico en atmósfera de nitrógeno (Figura 4.15 (b) y Figura 4.16 (b)) se observan los mismos fenómenos. A bajas temperaturas, se producen las pérdidas de moléculas de agua debidas a la descomposición ácido bórico. También se puede observar como las temperaturas del *onset* van disminuyendo con el tiempo de molienda (Figura 4.17 (b)), al estar el material más activado debido a la molienda. La única diferencia respecto al aire es una pérdida de peso menor de material carbonoso debido al efecto protector del nitrógeno.

El empleo de un molino planetario en vez del molino attritor durante el proceso de molienda no afecta al comportamiento térmico (Figura 4.20 y Figura 4.21), que se ha realizado sólo en aire continúa apreciándose la pérdida inicial debida a la descomposición del ácido bórico, que se produce antes cuanto mayor es el tiempo de molienda, y finalmente ocurre la descomposición del coque. En este caso, también se ha evaluado la temperatura del *onset* de descomposición del coque regular C3.5 (Figura 4.22). Como se puede ver, no hay una disminución con el tiempo de molienda, como se ha visto en el Capítulo II de esta memoria, posiblemente debido a la intercalación de alguna cantidad de boro, que disminuye o modifica la cinética de descomposición del material carbonoso aunque este fenómeno no se ha podido confirmar por DRX.

Finalmente se confirma mediante DRX que el residuo de B_2O_3 , como era de esperar ya que el carbono se descompone en CO_2 (g) y el ácido bórico con la temperatura se descompone en B_2O_3 .

4.5.2. DOPADO CON BORO

Uno de los objetivos buscados en este capítulo era el dopado del derivado carbonoso mediante la intercalación de los agentes dopantes, tanto ácido bórico como boro en la matriz carbonosa. Para el caso de las mezclas coque-boro, el seguimiento de la molienda por DRX no permite la monitorización de la reacción de intercalación, ya que el coque se amorfiza con mucha facilidad, como se ha visto (Figura 2.26 y Figura 4.14) y el boro es amorfo. Como ejemplo de la amorfización que sufre el coque con la molienda, en la Figura 4.28 se aprecia la baja intensidad de los picos de las muestras molidas en molino planetario.

La evaluación de los cambios morfológicos y composicionales mediante MEB no ha podido aportar información sobre la composición de la mezcla, ya que tanto el boro como el carbono son muy difíciles de detectar y cuantificar correctamente mediante EDS. Sin embargo, se aprecia en la Figura 4.23 la conminución de las partículas, que son mayores para 5 h de molienda y van reduciendo su tamaño. Esto es lógico ya que la fragilidad de los materiales promueve estos resultados durante la molienda. Además de la conminución, se observa que a altos tiempos de molienda (40 h) aumenta la cantidad de fragmentos de partícula adheridos a la superficie de la misma. Esto es consecuencia de la exfoliación de las partículas, observándose una modificación de la geometría esférica típica de las partículas a bajos

tiempos de molienda. La adsorción superficial de las partículas pequeñas es debida a la elevada energía superficial que presenta el material carbonoso activado mecánicamente.

El comportamiento térmico observado en las muestras molidas de coque regular C3.5 con 25% de boro molidas a diferentes tiempos y analizadas en atmósfera oxidante, aire seco (Figura 4.24 (a) y Figura 4.29 (a)) muestra una ganancia de peso entre 500 y 700 °C, y a partir de esas temperaturas ocurre una pérdida brusca y continua de peso hasta la temperatura máxima de experimento de 900 °C. El primer fenómeno puede corresponder a una posible oxidación del boro. Este elemento debe ser el único responsable de la ganancia de peso, ya que el coque al ser tratado en aire, tiene una pérdida continua de peso, como ya se ha visto en el Capítulo II de esta Memoria. Por ello, la pérdida final de peso a altas temperaturas está relacionada con la reacción de combustión del coque. El análisis realizado mediante DRX de los residuos sólidos tras el termograma (Figura 4.26) confirma este hecho, al encontrarse únicamente B_2O_3 en ellos. El efecto del tiempo de molienda parece indicar que la máxima ganancia de peso disminuye con el tiempo, lo que puede sugerir que parte del boro se haya intercalado durante la molienda en la estructura del coque regular C3.5, y por tanto, haya menos boro libre susceptible de ser oxidado. En sentido contrario podría actuar la activación del material ya que es un efecto conocido de la molienda. Sin embargo, la Figura 4.25 y la Figura 4.30 confirman la primera de las hipótesis, ya que el inicio de la oxidación se retrasa con el tiempo de molienda (mientras que el coque molido se degrada a temperaturas menores como consecuencia de la activación del material).

En las muestras molidas de coque regular C3.5 con 25% de boro y caracterizadas bajo una atmósfera de nitrógeno (Figura 4.24 (b) y Figura 4.29 (b)), la ganancia de peso puede estar relacionada con la reacción de nitruración o con la inserción de nitrógeno en la estructura carbonosa amorfa, la cual durante el proceso de molienda ha sido activada y fragmentada. Como es obvio, en atmósferas inertes donde no hay oxígeno que pueda entrar en la red, o bien quemar el boro no se observan fenómenos de degradación del coque. La Figura 4.25 y la Figura 4.30 muestran como la ganancia de peso sufre un retardo con el proceso de molienda hacia temperaturas más altas, posiblemente por las mismas razones expuestas para los termogramas realizados en aire.

Por lo tanto, el comportamiento observado en la evolución de la temperatura de ganancia de peso para las dos atmósferas (Figura 4.24 y Figura 4.29) muestra un aumento de la

temperatura con el tiempo de molienda que pudiera estar relacionado con la posible estabilización de las partículas de coque debido a la inserción de boro en la estructura carbonosa, lo cual retrasaría el inicio del proceso que origina una ganancia de peso.

Mediante los espectros de XPS se ha podido confirmar la formación de nuevos enlaces derivados del proceso de dopado. En el espectro correspondiente a la Figura 4.27 (a) se puede observar un único máximo (164 eV) que ha revelado la existencia de compuestos no volátiles en los que existe un enlace del tipo R-S-R'. En el rango de energías comprendidas entre 184 y 196 eV (Figura 4.27 (b)) aparecen dos máximos que pueden ser correlacionados con la existencia de enlaces B-C y B-O. La existencia de enlaces B-C implica que el dopado ha tenido lugar, y que el boro forma parte de la estructura del coque, formando enlaces con él, con lo que se ha producido en la reacción de intercalación. Desafortunadamente, parte del boro que entra en la estructura del coque está oxidado, aunque en menor cantidad que el que enlaza con el carbono (61% *versus* 39%, Tabla IV.2). Esta oxidación se puede atribuir al oxígeno presente en la atmósfera de molienda, aunque se haya realizado bajo una atmósfera inerte de argón, y lo más probable es que el boro ha reaccionado con el oxígeno del material carbonoso a través de los volátiles presentes en él. En el caso del espectro obtenido en el intervalo de energías comprendido entre 280 y 290 eV (Figura 4.27 (c)) se observa un máximo próximo a 284 eV en el que se han podido asignar las contribuciones a la energía de enlace correspondientes a enlaces C-B, C-C, C-O, C-S y R-CO₂-. La presencia en este espectro del enlace C-B parece confirmar que se ha producido realmente la reacción de intercalación. En el caso del espectro obtenido en el intervalo de energías entre 530 y 540 eV, se puede observar un único máximo que se puede asignar a los enlaces O=C y O-C (Figura 4.27 (d)). La energía de enlace de los niveles internos en general, aumenta con el número atómico y disminuye al aumentar la densidad electrónica, es decir, en un átomo cuanto mayor sea su estado de oxidación, mayor será la energía de enlace. Del estudio de los espectros se ha podido observar la formación de una fase que se corresponde con el carburo de boro como consecuencia del proceso de molienda de alta temperatura al que ha sido sometida la muestra. La evidencia de la formación del carburo de boro es indicativa del proceso de molienda de alta energía, ya que en otros trabajos científicos obtienen la misma fase después de someter a la mezcla de partida a tratamientos térmicos a muy altas temperaturas^{69,70}.

Estos resultados podrían indicar que la molienda mecánica puede ser un proceso viable de fabricación de carburo de boro, alternativo al tradicional método de reducción carbotérmico⁷¹.

4.5.3. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO

En el caso de un material grafitico la intercalación y desintercalación de litio se da en etapas bien definidas que se traducen en platos y picos en las gráficas. Sin embargo, los coques, al presentar una estructura amorfa, muestran perfiles de carga y descarga tendidos y no aparecen platos ni picos en voltametría. Del proceso experimental se ha observado que existe un comportamiento común en ambos casos, al grafito y al coque, y es que el electrolito orgánico se descompone sobre la superficie del electrodo de carbón formando una capa conductora de Li^+ (*Solid Electrochemical Interface, SEI*) que protege al electrodo y permite el ciclado del mismo sin que se descomponga. Este proceso ocurre en torno a 0,65 V *vs* Li/Li^+ (Figura 4.31) durante la reducción y hace disminuir la capacidad reversible del material.

Las voltamperometrías (Figura 4.32 (a), Figura 4.33 (a) y Figura 4.34 (a)) muestran un pico a 0,65 V en la primera reducción, que se corresponde con la formación capa *SEI*. Este proceso necesario es más adecuado y también más eficiente para la muestra de coque regular C3.5+25%B molida durante 1 h, que es la que muestra mayor capacidad de almacenamiento, repetitividad y reversibilidad con los sucesivos ciclos, tanto voltamétricos como galvanostáticos (Figura 4.33), además a dicho potencial es la muestra que mejor define la capa *SEI*, ya que para la muestra con coque regular C3.5 dicha señal más suave, aunque para la muestra de C3.5+25%B molida durante 20 h es la que peor define debido a la formación de mesetas.

La retención de la capacidad es mala debido a esta disminución en el tercer ciclo, tal y como muestran los valores recogidos en la Tabla IV.4. El gran número de poros observados mediante MEB (Capítulo II) está relacionado con el área de la superficie específica. En este caso, la accesibilidad del litio a las interláminas es mayor, pero también aumenta la presencia de un gran número de grupos activos que se unen irreversiblemente con el litio justificando la baja eficacia del material. La posibilidad de formación de carburos de boro perjudica la inserción del litio⁷².

El comportamiento electroquímico muestra una ausencia de otros picos en la voltametría indicando que la reducción se produce con la entrada/salida de litio de forma continua dada

la naturaleza amorfa del coque, sin la formación de dominios bifásicos de estructura litiada y sin litiar. La alta reversibilidad inicial es consistente con el comportamiento observado para coques en la literatura, no así el hecho de que la irreversibilidad, aunque decreciente, ocurra también en los ciclos posteriores. Esto es indicativo de que siguen ocurriendo procesos superficiales en los que se consume carga.

La influencia positiva de la intercalación de boro, se observa en el mejor comportamiento electroquímico para la muestra de coque regular C3.5+25% B molida 1 h, disminuyendo las propiedades electroquímicas para las muestras con mayores tiempos de molienda. Se observa como aumenta la carga irreversible al mismo tiempo que disminuye la capacidad de almacenamiento de energía. El aumento de capacidad irreversible está habitualmente relacionado con una mayor área superficial de la muestra. En cualquier caso, pese a que los valores máximos obtenidos (Tabla IV.4, carga ciclo 3) del coque regular C3.5 inicial son bajos, el dopaje con boro permite alcanzar valores de capacidad específica comparables a coques encontrados en la bibliografía ($\sim 240 \text{ mAh/g}$)⁷³.

4.6. CONCLUSIONES PARCIALES

Una vez vistos los resultados obtenidos del trabajo experimental, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El dopado del coque con ácido bórico y posterior calentamiento implica la formación de B_2O_3 (ocurre una descomposición del ácido bórico y reducción parcial del ácido bórico) y no se disponen de medios suficientes para saber si el boro forma parte de la red del coque.
- El dopado del coque con boro implica la formación de carburo de boro mediante procesos de molienda de alta energía.
- La muestra de coque regular C3.5 con un 25% de boro molida durante 1 h presenta una mayor capacidad de almacenamiento, repetitividad y reversibilidad con los sucesivos ciclos. Altos tiempos de molienda afectan negativamente a las propiedades electroquímicas de las mezclas carbonosas dopadas con boro.

4.7. REFERENCIAS

- ¹ D.R. Sadoway, A.M. Mayes. “Portable Power: Advanced Rechargeable Lithium Batteries”. MRS Bulletin, **27** [8] 590-596 (2002).
- ² K. Tamura, T. Horiba. “Large-scale development of lithium batteries for electric vehicles and electric power storage applications”. Journal of Power Sources, **81-82** 156-161 (1999).
- ³ O. Bitsche, G. Gutmann. “Systems for hybrid cars”. Journal of Power Sources, **127** [1-2] 8-15 (2004).
- ⁴ E. Karden, S. Ploumen, B. Fricke, T. Miller, K. Snyder. “Energy storage devices for future hybrid electric vehicles”. Journal of Power Sources, **168**, [1] 2-11 (2007).
- ⁵ M. Winter, R.J. Brodd. “What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?”. Chemical Reviews, **104** [10] 4245-4269 (2004).
- ⁶ C.E. Thomas, B.D. James, F.D. Lomax, I.F. Kunh. “Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline”. International Journal of Hydrogen Energy, **25** [6] 551-567 (2000).
- ⁷ G.J.K. Acres. “Recent advances in fuel cell technology and its applications”. Journal of Power Sources, **100** [1-2] 60-66 (2001).
- ⁸ M. Conte, A. Iacobazzi, M. Ronchetti, R. Vellone. “Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives”. Journal of Power Sources, **100** [1-2] 171-187 (2001).
- ⁹ T.K. Tromp, R. Shia, M. Allen, J.M. Eiler, Y. L. Yung. “Potential Environmental Impact of a Hydrogen Economy on the Stratosphere”. Science, **300** [5626] 1740 -1742 (2003).
- ¹⁰ X.X. Wang, J.N. Wang, H. Chang, Y.F. Zhang. “Preparation of short carbon nanotubes and application as an electrode material in Li-ion batteries” Advanced Functional Materials, **17** [17] 3613-3618 (2007).
- ¹¹ M.P. Díaz. “Síntesis, caracterización y prestaciones de nuevos materiales para baterías recargables de litio”. Diploma de Estudios Avanzados. Universidad Carlos III de Madrid (2005).
- ¹² D. Aurbach. “Surface films in lithium-ion batteries”. En “Advanced in Lithium-Ion Batteries”, 7-77, Editado por W. A. Van Schalkwijk, B. Scrossati. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2002).
- ¹³ D. Rahner, S. Machill, H. Schlörb, K. Siury, M. Kloss, W. Plieth. “Intercalation materials for lithium rechargeable batteries”. Journal of Solid State Electrochemistry, **2** [2] 78-84 (1998).

- ¹⁴ F.J. Fernández Madrigal. “Estudio de materiales anódicos para baterías recargables de ión-litio”. Universidad de Córdoba. Tesis Doctoral (2001).
- ¹⁵ M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák. “Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries”. *Advanced Materials*, **10** [10] 725-763 (1998).
- ¹⁶ R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M.Y. Saïdi. “Cathode materials for lithium rocking chair batteries”. *Solid State Ionics*, **84** [1-2] 1-21 (1996).
- ¹⁷ L. Sebastián, J. Gopalakrishnan. “Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspective”. *Journal of Materials Chemistry*, **13** [3] 433-441 (2003).
- ¹⁸ T. Nagaura, K. Tozawa. “Lithium ion rechargeable battery”. *Progress in Batteries & Solar Cells*, **9** 20-217 (1990).
- ¹⁹ Y. Nishi. “Lithium ion secondary battery technologies, present and future”. *Macromolecular Symposia*, **156** [1] 187-194 (2000).
- ²⁰ Y. Nishi. “The development of lithium ion secondary batteries”. *The Chemical Record*, **1** [5] 406-413 (2001).
- ²¹ S. Megahed, B. Scrosati. “Lithium-ion rechargeable batteries”. *Journal of Power Sources*, **51** [1-2] 79-104 (1994).
- ²² J.M. Tarascon, D.G. Guyomard. “Li metal-free rechargeable batteries based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ cathodes and carbon anodes”. *Journal of Electrochemical Society*, **138** [10] 2864-2868 (1991).
- ²³ D. Guyomard, J.M. Tarascon. “The carbon/ $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ system”. *Solid State Ionics*, **69** [3-4] 222-237 (1994).
- ²⁴ T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai. “Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous”. *Journal of Electrochemical Society*, **137** [3] 769-775 (1990).
- ²⁵ D. Guyomard, J.M. Tarascon. “Li Metal-Free Rechargeable LiMn_2O_4 /Carbon Cells: Their Understanding and Optimization”. *Journal of Electrochemical Society*, **139** [4] 937-948 (1992).
- ²⁶ A. K. Padhi, W. B. Archibald, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Godenough. “Ambient and High-Pressure Structures of LiMnVO_4 and Its $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ Redox Energy”. *Journal of Solid State Chemistry*, **128** [2] 267-272(1997).
- ²⁷ M.R. Yang, W.H. Ke, S.H. Wu. “Improving electrochemical properties of lithium iron phosphate by addition of vanadium”. *Journal of Power Sources*, **165** [2] 646-650 (2007).
- ²⁸ Y.P. Wu, C. Wan, R. Holze, C. Jiang. “Anode materials for lithium ion batteries by oxidative treatment of common natural graphite”. *Solid State Ionics*, **156** [3] 283-290 (2003).

- ²⁹ J.L. Tirado. “Inorganic materials for the negative electrode of lithium ion batteries: state of the art and future prospects”. *Materials Science and Engineering R*, **40** [3] 103-136 (2003).
- ³⁰ G. Yin, Y. Gao, P. Shi, X. Cheng, A. Aramata. “The effect of boron doping on lithium intercalation performance of boron-doped carbon materials”. *Materials Chemistry and Physics*, **80** [1] 94-101 (2003).
- ³¹ Z. Wang, W.H. Tian, X.H. Liu, R. Yang, X.G. Li. “Synthesis and electrochemical performances of amorphous carbon-coated Sn-Sb particles as anode material for lithium-ion batteries”. *Journal of Solid State Chemistry*, **180** [12] 3360-3365 (2007).
- ³² S.H. Ng, J. Wang, K. Konstantinov. “Spray-pyrolyzed silicon/disordered carbon nanocomposites for lithium-ion battery anodes”. *Journal of Power Sources*, **174** [2] 823-827 (2007).
- ³³ F. García-Alvarado, M.E. Arroyo y de Dompablo, E. Morán, M.T. Gutierrez, A. Kuhn, A. Várez. “New electrode materials for lithium rechargeable batteries”. *Journal of Power Sources*, **81-82** 85-89 (1999).
- ³⁴ M. E. Arroyo y de Dompablo, A. Várez, F. García-Alvarado. “Structural Study of Electrochemically Obtained $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ”. *Journal of Solid State Chemistry*, **153** [1] 132-139 (2000).
- ³⁵ X.D. Wu, Z.X. Wang, L.Q. Chen, X.J. Huang. “Increment of Li storage capacity in B_2O_3 -modified hard carbon as anode material for Li-ion batteries”. *Journal of the Electrochemical Society*, **151** [12] A2189-A2192 (2004).
- ³⁶ X.D. Wu, Z.X. Wang, L.Q. Chen, X.J. Huang. “Carbon/ B_2O_3 composite with higher capacity for lithium storage”. *Solid State Ionics*, **170** [1-2] 117-121 (2004).
- ³⁷ M. Winter, W.K. Appel, B. Evers, T. Hodal, K. Möller, I. Schneider, M. Wachtler, M.R. Wagner, G.H. Wrodnigg, J.O. Besenhard. “Studies on the anode/electrolyte interface in lithium ion batteries”. *Monatshefte für Chemie*, **132** [4] 473-486 (2001).
- ³⁸ J. Xu, H. Tanaka, M. Kurihara, S. Maruyama, Y. Moiyoshi, T. Ishigaki. “Influence of active surface on electrochemical properties of mesocarbon microbeads powders”. *Journal of Power Sources*, **133** [2] 260-262 (2004).
- ³⁹ P. Adelhelm, Y.S. Hu, L. Chuenchom. “Generation of hierarchical meso- and macroporous carbon from mesophase pitch by spinodal decomposition using polymer templates”. *Advanced Materials*, **19** [22] 4012 (2007)

- ⁴⁰ Y. Sato, Y. Kikuchi, T. Nakano, G. Okuno, K. Kobayakawa, T. Kawai, A. Yokoyama. "Characteristics of coke carbon modified with mesophase-pitch as a negative electrode for lithium ion batteries". *Journal of Power Sources*, **82** 182-186 (1999).
- ⁴¹ A. Concheso, R. Santamaria, R. Menendez, J.M. Jiménez-Mateos, R. Alcantara, P. Lavela, J.L. Tirado. "Electrochemical improvement of low-temperature petroleum cokes by chemical oxidation with H₂O₂ for their use as anodes in lithium ion batteries". *Electrochimica Acta*, **52** [3] 1281-1289 (2006).
- ⁴² Y.P. Wu, C. Jiang, C. Wan, R. Holze. "Effects of pretreatment of natural graphite by oxidative solutions on its electrochemical performance as anode material". *Electrochimica Acta*, **48** [7] 867-874 (2003).
- ⁴³ Y.P. Wu, C. Jiang, C. Wan, R. Holze. "Anode materials for lithium ion batteries from mild oxidation of natural graphite". *Journal of Applied Electrochemistry*, **32** [9] 1011-1017 (2002).
- ⁴⁴ A. Marchand, P.L Walker (editors). "Chemistry and Physics of Carbon", **7**. Marcel Dekker, New York 155 (1971).
- ⁴⁵ E.C. Almeida, V.J. Trava-Airoldi, N.G. Ferreira, J.M. Rosolen. "Electrochemical insertion of lithium into a doped diamond film grown on carbon felt substrates". *Diamond and Related Materials*, **14** [10] 1673-1677 (2005).
- ⁴⁶ S. Flandrois, B. Simon. "Carbon materials for Lithium-ion rechargeable batteries". *Carbon*, **37** [2] 165-180 (1999).
- ⁴⁷ A. Concheso, R. Santamaría, C. Blanco, R. Menéndez, J.M. Jiménez-Mateos, R. Alcántara, P. Lavela, J.L. Tirado. "Composite electrode materials for lithium-ion batteries obtained by metal oxide addition to petroleum vacuum residual". *Carbon*, **43** [5] 923-936 (2005).
- ⁴⁸ V.A. Nalimova, D. Guérard, M. Lelaurain, O.V. Fateev. "X-ray investigation of highly saturated Li-graphite intercalation compound". *Carbon* **33** [2] 177-181 (1995).
- ⁴⁹ P. Zhou, P. Papenek, C. Bindra, R. Lee, J.E. Fischer. "High capacity carbon anode materials: Structure, hydrogen effect, and stability". *Journal of Power Sources* **68** [2] 296-300 (1997).
- ⁵⁰ C.E. Lowell. "Solid solution of boron in graphite". *Journal of the American Ceramic Society*, **50** [3] 142-144 (1967).
- ⁵¹ A. Oya, R. Yamashita, S. Otani. "Catalytic graphitization of carbons by boron". *Fuel*, **58** [7] 495-500 (1979).
- ⁵² W. Cermignani, T.E. Paulson, C. Onneby, C.G. Pantano. "Synthesis and Characterization of boron-doped carbons". *Carbon*, **33** [4] 367-374 (1995)

- ⁵³ B.M. Way, J.R. Dahn. “The effect of boron substitution in carbon on the intercalation of lithium in $\text{Li}_x(\text{B}_z\text{C}_{1-z})_6$ ”. *Journal of the Electrochemical Society*, **141** [4] 907-912 (1994).
- ⁵⁴ G.P. Yin, Y.Z., Gao, P.F. Shi, X.Q., Cheng, A. Aramata. “The effect of boron doping on lithium intercalation performance of boron-doped carbon materials”. *Materials Chemistry and Physics*, **80** [1] 94-101 (2003).
- ⁵⁵ G. Yin, Y. Gao, P. Shi, X. Cheng, A. Aramata. “The effect of boron doping on lithium intercalation performance of boron-doped carbon materials”. *Materials Chemistry and Physics*, **80** [1] 94-101 (2003).
- ⁵⁶ T. Hamada, K. Suzuki, T. Kohno, T. Sugiera. “Structure of coke powder heat-treated with boron”. *Carbon*, **40** [8] 1203-1210 (2002).
- ⁵⁷ U. Tanaka, T. Sogabe, H. Sakagoshi, M. Ito, T. Tojo. “Anode property of boron-doped graphite materials for rechargeable lithium-ion batteries”. *Carbon*, **39** [6] 931-936 (2001).
- ⁵⁸ T. Sogabe, K. Nakajima, M. Inagaki. “Effect of boron-doping on structure and some properties of carbon-carbon composite”. *Journal of Materials Science*, **31** [24] 6469-6476 (1996).
- ⁵⁹ E. Kim, I. Oh, J. Kwak. “Atomic structure of highly ordered pyrolytic graphite doped with boron” *Electrochemistry Communications*, **3** [11] 608-612 (2001).
- ⁶⁰ T.D. Tran, L.M. Spellman, W.M. Goldberger, X. Song, K. Kinoshita. “Lithium intercalation in heat-treated petroleum cokes”. *Journal of Power Sources*, **68** [1] 106-109 (1997).
- ⁶¹ T. Nakajima, J. Li, K. Naga, K. Yoneshima, T. Nakai, Y. Ohzawa. “Surface structure and electrochemical properties of surface-fluorinated petroleum cokes for lithium ion battery”. *Journal of Power Sources*, **133** [2] 243-251 (2004).
- ⁶² F. Salver-Disma, J.M. Tarascon, C. Clinard, J.N. Rouzaud. “Transmission electron microscopy studies on carbon materials prepared by mechanical milling”. *Carbon*, **37** [12] 1941-1959 (1999).
- ⁶³ L. Aymard, A. Delahaye-Vidal, F. Portemer, F. Disma. “Study of the formation reactions of silver-palladium alloys by grinding and post-milling isothermal annealing”. *Journal of Alloys and Compounds*, **238** [1-2] 116-127 (1996).
- ⁶⁴ R. Alcántara, P. Lavela, G.F. Ortiz, J.L. Tirado, R. Menéndez, R. Santamaría, J.M. Jiménez-Mateos. “Electrochemical, textural and microestructural effects of mechanical grinding on graphitized petroleum coke for lithium and sodium batteries”. *Carbon*, **41** [15] 3003-3013 (2003).

- ⁶⁵ M. Endo, Y.A. Kim. "Carbon Alloys". **25** 417-433. Editado por E. Yasuda, M. Inagaki, K. Kanedo, M. Endo, A. Oya, Y. Tanabe, Elsevier Science Ltd. Oxford (2003).
- ⁶⁶ A. Concheso Álvarez. "Nuevos ánodos de carbono para baterías de ión-litio a partir de derivados del carbón y del petróleo". Universidad de Oviedo. Tesis Doctoral (2006).
- ⁶⁷ N.N. Greenwood, A. Earnshaw. "Chemistry of the Elements". 229-231. Pergamon Press Ltd., Headinton Hill Hall, Oxford (1984).
- ⁶⁸ Ceramics Oxide Database. www.ceramics-materials.com/ceramat/oxide/b2o3.html.
- ⁶⁹ G. Goller, C. Toy, A. Tekin, C.K. Gupta. "The production of boron carbide by carbothermic reduction". High Temperature Materials and Processes, **15** [1-2] 117-122 (1996).
- ⁷⁰ F. Thevenot. "Boron carbide – a comprehensive review". Journal of the European Ceramic Society, **6** [4] 205-225 (1990).
- ⁷¹ A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani. "Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method". Journal of the European Ceramic Society, **24** [10-11] 3227-3234 (2004).
- ⁷² J. Machnikowski, D. Cedzynski, K. Kierzek, E. Frackowiak, R. Benoit, D. Waszak, F. Beguin. Carbon'03, An International Conference on Carbon 125 (2003).
- ⁷³ C. Wang, L. Taherabadi, G. Jia, M.J. Madou, Y. Yeh, B. Duna. "C-MEMS for the Manufacture of 3D Microbatteries". Electrochemical and Solid-State Letters A435-A438, [7] (2004).

Capítulo V

Conclusiones Finales

5. CONCLUSIONES FINALES

A partir de los resultados experimentales que han sido obteniendo a lo largo de esta Tesis Doctoral, se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

- En términos generales, el proceso de molienda ha mostrado una gran eficacia sobre cada uno de los tres coques de petróleo considerados, evolucionado de manera diferente teniendo en cuenta su naturaleza química. El proceso de molienda es susceptible a ser mejorado en cuanto a cada una de las propiedades evaluadas de los polvos molidos teniendo en cuenta el efecto negativo de los tiempos de molienda elevados.
- El empleo de polvos de coque molido como aporte carbonoso en la fabricación de aceros pulvimetalúrgicos es un proceso viable, aunque necesita ser mejorado para obtener propiedades mecánicas iguales o superiores al grafito.
- Se debe seleccionar el tipo de coque adecuado como aporte carbonoso en la fabricación de aceros sinterizados y ajustar el contenido en carbono para asegurar unas propiedades finales que sean las más adecuadas.
- El empleo de técnicas estadísticas (tanto el “*clustering*” como el diseño factorial) ha demostrado que son técnicas muy adecuadas para el tratamiento de los materiales fabricados por vía pulvimetalúrgica, mostrando cuáles son los variables que afectan en mayor medida a cada uno de los parámetros evaluados.
- El empleo de coques con boro ha demostrado la viabilidad de este material en el empleo como ánodos de baterías de ión-litio. Así, el dopado del coque con boro ejerce una influencia muy positiva reflejada en el buen comportamiento electroquímico a bajos tiempos de molienda pudiendo ser muy competitivo ya que aumenta la capacidad de almacenamiento de energía.

- El coque dopado con boro y molido durante 1 h presenta capacidades superiores a las del grafito pero presentan los problemas típicos de alta reversibilidad y mala retención durante el ciclado.

Capítulo VI

Líneas de Trabajo Futuras

6. LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS

El desarrollo de esta Tesis Doctoral ha permitido desarrollar un protocolo de molienda de coques de petróleo para la incorporación como aporte carbonoso a la fabricación de aceros pulvimetalúrgicos, abriendo nuevas vías que implican un coste menor en cuanto a la materia prima, lo cual se ve implícito en el coste final del producto acabado. También ha permitido el desarrollo de nuevos materiales empleados como ánodos de carbono en baterías de ión-litio.

A continuación se proponen una serie de líneas de investigación necesarias para poder resolver algunas dudas planteadas tras esta Tesis Doctoral:

- Proponer un nuevo proceso de molienda empleando tiempos cortos.
- Comprobar el efecto de los volátiles sobre los coques molidos mediante un seguimiento con otras técnicas que no se han empleado en la consecución de este trabajo, tales como Espectroscopía de Infrarrojo acoplado con masas.
- Comprobar la respuesta en la sinterización bajo una atmósfera inerte de nitrógeno de los aceros y estudiar la influencia de los volátiles presentes en los coques molidos como aporte carbonoso de los aceros pulvimetalúrgicos.
- Emplear otras técnicas tales como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica para estudiar las características de la capa pasivante formada así como la migración de los iones litio a través de las interfases electrolito-capa pasivante y capa pasivante-material de carbono. Determinar las heterogeneidades en el electrodo como rugosidad o porosidad determinante en la formación de una buena capa pasivante.
- Estudiar otros sistemas que muestren una mayor capacidad de almacenamiento de energía en las baterías de ión-litio.